

München, 1960

**Zur Polykondensation
organo-substituierter Chlorsilane R_nSiCl_{4-n}
mittels „Wurtzscher Synthese“**

Hans Denk

[1960]

Zur Polykondensation organo-substituierter Chlorsilane R_nSiCl_{4-n}

mittels "Wurtzscher Synthese"

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Hans Denk

aus

Gauting

1960



5349/60

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: **24. FEB. 1960**

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1958 bis September 1959 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

bitte ich für mannigfache Anregungen, sowie für die gewährte materielle Unterstützung meinen ehrerbietigen Dank aussprechen zu dürfen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554012_0076

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	
<u>Einführung und Literatur</u>	3
I. <u>Ergebnisse der Vorversuche</u>	10
1. Kondensation von Methyltrichlorsilan	10
2. Kondensation von Dimethyldichlorsilan	13
3. Kondensation von Trimethylchlorsilan	15
4. Kondensation von Phenyltrichlorsilan	17
5. Kondensation von Diphenyldichlorsilan	17
6. Kondensation von Triphenylchlorsilan	20
II. <u>Das Polymethylsilin (MeSi)_x</u>	20
1. Darstellung des Polymethylsilins	21
2. Eigenschaften des Polymethylsilins	21
3. Theoretische Betrachtungen über das Polymethylsilin	23
III. <u>Das Polydimethylsilin (Me₂Si)_x</u>	25
1. Darstellung des Polydimethylsilens	25
2. Eigenschaften des Polydimethylsilens	26
3. Theoretische Betrachtungen über das Polydimethylsilin	28
IV. <u>Das Hexamethyldisilan (Me₃Si)₂</u>	29
1. Darstellung des Hexamethyldisilans	29
2. Theoretische Betrachtungen über das Hexamethyldisilan	31
V. <u>Das Polyphenylsilin (PhSi)_x</u>	32
1. Allgemeines zur Darstellung des Polyphenylsilins	32
2. Kondensation von Phenyltrichlorsilan mit Natrium in THF- Lösung unter Anwendung stöchiometrischer Mengen	33
3. Kondensation von Phenyltrichlorsilan in THF-Lösung mit Natrium im Überschuss	35
4. Kondensation von Phenyltrichlorsilan mit Magnesium in THF-Lösung	37
5. Eigenschaften des Polyphenylsilins	38
6. Theoretische Betrachtungen über das Polyphenylsilin	39
VI. <u>Das Polydiphenylsilin (Ph₂Si)_x</u>	40
1. Allgemeines zur Darstellung des Polydiphenylsilens	40
2. Kondensation von Diphenyldichlorsilan mit Natrium in THF- Lösung unter Anwendung stöchiometrischer Mengen	41

3. Kondensation von Diphenyldichlorsilan mit einem Überschuss an Natriumsuspension in THF-Lösung	43
4. Eigenschaften des Polydiphenylsilens	52
5. Theoretische Betrachtungen über das Polydiphenylsilan	53
VII. Das Dodekaphenylcyclohexasilan (Ph_2Si) ₆	56
1. Darstellung des Dodekaphenylcyclohexasilans	56
2. Eigenschaften des Dodekaphenylcyclohexasilans	57
3. Theoretische Betrachtungen über das Dodekaphenylcyclo- hexasilan	59
VIII. Das Hexaphenylidisilan (Ph_3Si) ₂	60
1. Darstellung des Hexaphenylidisilans	60
2. Eigenschaften des Hexaphenylidisilans	61

C. Beschreibung der Versuche

I. <u>Allgemeines</u>	63
1. Apparatur	63
2. Ausgangsstoffe	63
a) Chlorsilane	63
α) Methylchlorsilane	63
β) Phenylchlorsilane	65
b) Lösungsmittel	66
Reinigung von Tetrahydrofuran	66
c) Kondensationsmittel	67
d) Gewinnung sauerstofffreien Stickstoffs	67
3. Analytische Verfahren	68
a) Siliciumbestimmung	68
α) Abrauchmethode	68
β) Elementaranalyse	68
b) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung	69
c) H_A -Wert-Bestimmung	70
d) Chloridbestimmung	70
II. <u>Vorversuche</u>	71
1. Kondensation von Methyltrichlorsilan	71
Vorversuch 1: Kondensation mit Magnesium	71
Vorversuch 2: Kondensation mit Natrium	71
Vorversuch 3: Kondensation mit Lithium	72
Vorversuch 4: Kondensation mit Kalium	73
Vorversuch 5: Kondensation mit Natrium in Pyridinlösung	74

	Seite
Vorversuch 6: Kondensation mit feinverteiltem Kalium in THF-Lösung	74
2. Kondensation von Dimethyldichlorsilan	74
Vorversuch 7: Kondensation mit Magnesium	74
Vorversuch 8: Kondensation mit Natrium	75
Vorversuch 9: Kondensation mit Kalium	75
3. Kondensation von Trimethylchlorsilan	76
Vorversuch 10: Kondensation mit Magnesium	76
Vorversuch 11: Kondensation mit Natrium	76
Vorversuch 12: Kondensation mit Kalium	76
4. Kondensation von Phenyltrichlorsilan	77
Vorversuch 13: Kondensation mit Magnesium	77
Vorversuch 14: Kondensation mit Lithium	77
Vorversuch 15: Kondensation mit Natrium	78
Vorversuch 16: Kondensation mit Kalium	78
5. Kondensation von Diphenyldichlorsilan	79
Vorversuch 17: Kondensation mit Magnesium	79
Vorversuch 18: Kondensation mit Lithium	79
Vorversuch 19: Kondensation mit Natrium	79
Vorversuch 20: Kondensation mit Kalium	80
III. <u>Kondensation von Methyltrichlorsilan</u>	81
IV. <u>Kondensation von Dimethyldichlorsilan</u>	81
Versuch 1: Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Na- trium in THF-Lösung	81
Versuch 2: Verbrennungsanalyse der wachsartigen Sub- stanz aus Versuch 1	84
Versuch 3: Bestimmung des Siliciumgehaltes von Poly- dimethylsilan	86
Versuch 4: Bestimmung des NaCl-Gehaltes im Gemisch (Me_2Si) _x + 2x NaCl	86
Versuch 5: Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Kalium in THF-Lösung	87
V. <u>Kondensation von Trimethylchlorsilan</u>	88
Versuch 6: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Kalium in THF-Lösung	88
Versuch 7: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Natrium in THF-Lösung	90

	Seite
VI. <u>Kondensation von Phenyltrichlorsilan</u>	91
Versuch 8: Umsetzung von Phenyltrichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung	91
Versuch 9: Bestimmung des Natriumchloridgehaltes im Rückstand von Versuch 8	92
Versuch 10: Verbrennungsanalyse der nach Versuch 8 erhaltenen goldgelben Substanz $(\text{PhSi})_x$	92
Versuch 11: Molekulargewicht des chlorhaltigen Polyphenyl- silins $(\text{PhSiCl}_{0,25})_x$	94
Versuch 12: Behandlung des chlorhaltigen Polyphenylsilins mit suspendiertem Kalium	95
Versuch 13: Trennung des Reaktionsproduktes aus Versuch 12 mittels Äther in einen leicht und schwerlös- lichen Anteil	96
Versuch 14: Molekulargewicht des chlorfreien Polyphenyl- silins aus Versuch 13	97
Versuch 15: Verbrennungsanalyse des chlorfreien Poly- phenylsilins aus Versuch 13	98
Versuch 16: Molekulargewicht des chlorhaltigen Poly- phenylsilins aus Versuch 13	99
Versuch 17: Bestimmung des H_A -Wertes des Reaktions- produktes $(\text{PhSiCl}_{0,2})_x$ aus Versuch 12	100
Versuch 18: Umsetzung von Phenyltrichlorsilan in THF- Lösung mit Natrium im Überschuss	101
Versuch 19: Bestimmung des Natriumgehaltes der nach Versuch 18 erhaltenen Substanzen A und B ..	103
Versuch 20: Quantitative Verfolgung der Umsetzung von Phenyltrichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung	104
Versuch 21: Umsetzung von Phenyltrichlorsilan mit Magne- sium in THF-Lösung	106
VII. <u>Kondensation von Diphenyldichlorsilan</u>	108
Versuch 22: Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung unter Anwendung stöchiometrischer Mengen	108
Versuch 23: Verbrennungsanalyse des kristallinen Anteils aus Versuch 22	109
Versuch 24: Molekulargewicht der kristallinen Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ aus Versuch 22	110
Versuch 25: Alkalische Zersetzung des Dodekaphenylcyclo- hexasilans $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$	112

	Seite
Versuch 26: Oxydationsprodukt des Dodekaphenylcyclohexasilans	112
Versuch 27: Verbrennungsanalyse des amorphen Anteils aus Versuch 22	113
Versuch 28: Alkalische Zersetzung der amorphen Substanz $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1,2})_x$	114
Versuch 29: Molekulargewicht der amorphen Substanz $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1,2})_x$	114
Versuch 30: Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit einem Überschuss an Natriumsuspension in THF-Lösung	116
Versuch 31: Qualitative Versuche mit der dunklen Ätherlösung aus Versuch 30	118
Versuch 32: Bestimmung des Natriumgehaltes des braunschwarzen Kondensationsproduktes aus Versuch 30	119
Versuch 33: Alkalische Zersetzung der $(\text{Ph}_2\text{Si})_3$ aus Versuch 30	120
Versuch 34: Einwirkung von Brom auf die Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ aus Versuch 30	122
Versuch 35: Molekulargewicht der Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ aus Versuch 30	126
Versuch 36: Sublimation der Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ aus Versuch 30	127
Versuch 37: Untersuchung des in Äther schwerlöslichen Anteils aus Versuch 30	129
Versuch 38: Untersuchung der braunschwarzen Substanz aus Versuch 36 nach Abzug flüchtiger Bestandteile bei 100°C	130
Versuch 39: Alkalische Zersetzung der braunschwarzen Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$ aus Versuch 38	132
Versuch 40: Versuch zur Isolierung der natriumhaltigen Verbindungen, die durch Einwirkung eines Überschusses an Natrium auf Diphenyldichlorsilan entstehen	132
D. <u>Zusammenfassung</u>	135
<u>Ausblick</u>	137
E. <u>Anhang</u>	139
<u>UR-Spektren</u>	139
<u>Dampfdruckkurven</u>	143
<u>Literaturverzeichnis</u>	144

A. Aufgabenstellung

In der Diplomarbeit (München 1958) konnte gezeigt werden, dass Methyltrichlorsilan (CH_3SiCl_3) durch Chlorentzug unter geeigneten Bedingungen zur Polykondensation zu bringen ist.

So entstand aus Methyltrichlorsilan und metallischem Natrium bei Anwesenheit von Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel in einer Art Wurtzscher Synthese gemäss der Gleichung



Polymethylsilin (CH_3Si)_x und Natriumchlorid.

In der vorliegenden Arbeit wurde dieses neuartige Verfahren der Polykondensation von Siliciumverbindungen bei Zimmertemperatur auf andere Alkyl- und Arylchlorsilane $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ausgedehnt und damit ein allgemein gültiger Weg zur Darstellung bislang unbekannter Organo-Subverbindungen des Siliciums gefunden.

Sofern es für die Geschlossenheit dieser Arbeit notwendig war, wurden Ergebnisse aus der Diplomarbeit, die das Polymethylsilin betreffen, übernommen, da sich auf diese Weise einerseits die inzwischen gefundenen neueren Erkenntnisse besser einordnen liessen, andererseits ein systematischer Vergleich der analog dargestellten Subverbindungen des Siliciums erst ermöglicht wurde.

Besonderer Wert wurde auf die präparative Seite gelegt. Die vorliegende Inaugural-Dissertation befasst sich im Rahmen dieser Themenstellung speziell mit der Darstellung und den Eigenschaften von Disilanen, Polysilenen und Poly-silenen des Typus $(\text{R}_3\text{Si})_2$, $(\text{R}_2\text{Si})_x$ und $(\text{RSi})_x$.

B. Beschreibung der Ergebnisse

Einführung und Literatur

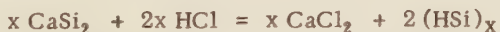
Hochpolymere siliciumorganische Verbindungen, in denen die einzelnen Siliciumatome über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind, sind unter dem Namen Silikone allgemein bekannt. Sie haben als Schmiermittel, Isoliermaterial, Imprägniermittel usw., insbesondere wegen ihrer Temperaturbeständigkeit und ihrer Unempfindlichkeit gegenüber vielen Agentien, technische Bedeutung erlangt.

Weniger bekannt und zur Zeit nur von theoretischem Interesse sind jene siliciumorganischen Verbindungen, deren polymerer Charakter allein durch Si-Si-Verknüpfungen zustande kommt. Sie werden als Polysiline $(\text{RSi})_x$ (dreifache Eigenbindigkeit des Siliciums) und Polysilene $(\text{R}_2\text{Si})_x$ (zweifache Eigenbindigkeit des Siliciums) oder auch allgemein als Organo-Subverbindungen des Siliciums bezeichnet. Die am besten untersuchten Verbindungen mit Si-Si-Bindung sind die Disilane $(\text{R}_3\text{Si})_2$ (einfache Eigenbindigkeit des Siliciums).

Es gibt im wesentlichen zwei Methoden, um zu derartigen Si-Si-Verbindungen zu gelangen. Entweder geht man von Stoffen aus, in denen bereits die gewünschte Silicium-Verknüpfung vorliegt, und führt sie durch geeignete Reaktionen in Polysilene und -siline über, oder man bringt monomere Siliciumverbindungen unter Ausbildung von Si-Si-Bindungen zur Polykondensation.

Den ersten Weg, die chemische Umwandlung polymerer Si-Verbindungen, beschritten insbesondere H. Kautsky¹ und Mitarbeiter. Sie gingen von Calciumdisilicid (CaSi_2) aus, dessen Gitter nach Strukturbestimmungen von J. Böhm und O. Hassel² aus einander abwechselnden Siliciumnetzebenen und Calciumschichten besteht.

Durch Herauslösen des Calciums mittels HCl als CaCl_2 und Absättigung der freiwerdenden Valenzen am Silicium durch den Wasserstoff der Salzsäure sollte nach der Gleichung



Polysilin $(\text{HSi})_x$ entstehen. H. Kautsky fand aber bei der Reaktion mit methanolischer Salzsäure und etwas Wasser nicht Polysilin, sondern ein Produkt, welches ausser Silicium und Wasserstoff noch Sauerstoff enthielt:

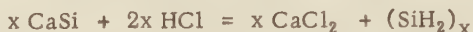


¹ H. Kautsky, Z.Naturf. 7b, 174 (1952).

² J. Böhm und O. Hassel, Z.anorg.allg.Chem. 160, 152 (1927).

H. Kautsky formulierte diese Verbindung, das "Siloxen", nicht in obenstehender Weise, sondern schrieb ihr, um die Si_6 -Ringstruktur der Netzebenen zu betonen, die Formel $(\text{H}_6\text{Si}_6\text{O}_3)_x$ zu.

Während sich bei der Umsetzung des Calciumdisilicids (CaSi_2) Sauerstoff unter Aufweitung der Siliciumnetzebenen einlagert, erhält man bei der Zersetzung von Calciummonosilicid (CaSi), in dessen Kristallgitter nach E. Hellner³ bereits Ketten von Si-Atomen vorgebildet sind, in einer ähnlichen Reaktion mit alkali-scher Salzsäure (ohne Wasser) gemäss der Reaktionsgleichung



Polysilen der Zusammensetzung $(\text{SiH}_2)_x$ ⁴.

Als Beispiel für den zweiten Weg, die Synthese polymerer Si-Si-Verbindungen aus monomeren Verbindungen, sei die Darstellung von $(\text{SiX}_3)_2$, $(\text{SiX}_2)_x$ und $(\text{SiX})_x$ ($X = \text{Halogen}$) durch Umsetzung der entsprechenden monomeren Siliciumhalogenide mit einem Reduktionsmittel oder überschüssigem Silicium angeführt⁴). Hierzu sind durchwegs sehr hohe Energien notwendig, wie etwa bei der Darstellung von $(\text{SiBr}_2)_x$, das durch Überleiten von SiBr_4 über auf 1200°C erhitztes Silicium gewonnen werden kann⁵.

Das letztere Verfahren bietet zwar die Möglichkeit, die thermostabileren anorganischen Si-Si-Polymeren zu synthetisieren, zur Darstellung von Organo-Siliciumpolymeren aus niedrigen Organo-Silanen eignet sich aber diese Methode nicht, weil bei der Temperatur, bei der z.B. RSiH_3 durch Erhitzen auf ca. 800°C oder RSiCl_3 durch Überleiten über erhitztes Silicium ($600-700^\circ\text{C}$) unter Ausbildung von Si-Si-Bindungen kondensiert, auch bereits die Si-C-Bindungen gespalten werden, wobei eine ganze Anzahl von Radikalen gebildet werden, die sich dann wieder zu einer Unzahl von Verbindungen zusammenfügen können, deren Trennung nur schwer zu erreichen ist.

Mit der Pyrolyse von Siliciumwasserstoffen und siliciumorganischen Verbindungen befasste sich mit Erfolg G. Fritz⁶. Dabei entstehen aber in der Hauptsache nicht Subverbindungen, sondern interessante Ketten- und Ringsysteme,

³ E. Hellner, Z.anorg.allg.Chem. 261, 226 (1950).

⁴ R. Schwarz und F. Heinrich, Z.anorg.allg.Chem. 221, 277 (1935).

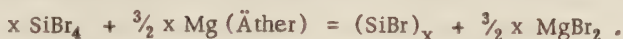
⁺ Literatur zur Darstellung dieser Verbindungen s.S. 9.

⁵ M. Schmeisser und M. Schwarzmänn, Dissertation M. Schwarzmänn, München 1956 und Z.Naturf. 11b, 278 (1956).

⁶ G. Fritz, Z.angew.Chem. 70, 701 (1958).

in denen Si-Atome mit C-Atomen alternieren. Lediglich bei der Ko-Pyrolyse von Monosilan (SiH_4) und Äthylen bei 450°C entstand neben zahlreichen anderen Verbindungen in sehr geringer Menge das einfachste organische Si-Si-Polymere der Silinreihe, das Polymethylsilin $(\text{CH}_3\text{Si})_x$ ⁷.

Erfolge in der Synthese anorganischer Si-Si-Verbindungen unter Normalbedingungen hatte zuerst M. Schmeisser ⁸ am hiesigen Institut bei der Darstellung von Siliciummonobromid $(\text{SiBr})_x$ aus SiBr_4 und Magnesium in Ätherlösung:



Alle aufgeführten anorganischen Silicium-Subhalogenide stellen zwar Siliciumpolymere mit Si-Si-Verknüpfung dar; um aber zu den entsprechenden Organo-Subverbindungen zu gelangen, müssten die Halogenfunktionen durch entsprechende organische Reste substituiert werden.

Eine derartige Möglichkeit könnte man in der Grignardierung der Polyhalogensilane und -silene $(\text{SiX})_x$ und $(\text{SiX}_2)_x$ erblicken. Erste Versuche in dieser Richtung wurden von W.C. Schumb und C.M. Saffer ⁹ durchgeführt. Sie fanden, dass bei der Grignardierung von Octachlortrisilan mit Phenylmagnesiumbromid eine Si-Si-Bindung gespalten wird und als Reaktionsprodukt eine Mischung von Tetraphenylsilan und Hexaphenylidisilan entsteht. Auch die Behandlung von Halogendisilanen mit Zinkalkylen ¹⁰ oder Grignard-Reagentien ¹¹ führte teilweise zur Spaltung der Si-Si-Bindung. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass auch hochpolymere Halogensilane zu niedriger molekularen Verbindungen abgebaut werden. Zudem ist die Reindarstellung der hierzu geeigneten Subhalogenide meist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden und eine quantitative Halogensubstitution dürfte nur schwer erreichbar sein. Immerhin konnten M. Schmeisser und M. Schwarzmann ⁵ bei der Grignardierung von $(\text{SiBr}_2)_x$ zähe bis sehr zähe Öle erhalten, die sich als polymere Organo-Siliciumverbindungen erwiesen. Doch deutet der flüssige Aggregatzustand auf Verbindungen geringer Kettenlänge bzw. kleiner Ringgröße hin.

Es lag nun nahe, Organo-Siliciumpolymere durch Polykondensation von Alkyl- bzw. Aryl-Halogensilanen $(\text{R}_n\text{SiX}_{4-n})$ analog jenem Verfahren zu synthetisieren, nach dem M. Schmeisser ⁸ $(\text{SiBr})_x$ gewann.

⁷ G. Fritz, Z.Naturf. 5b, 444 (1950).

⁸ M. Schmeisser, Z.angew.Chem. 66, 713 (1954).

⁹ W.C. Schumb und C.M. Saffer, J.Am.Chem.Soc. 61, 363 (1939).

¹⁰ C. Friedel und A. Ladenburg, Liebigs Ann. 203, 251 (1880).

¹¹ G. Martin, Ber.dtsch.chem.Ges. 46, 2442 (1913).

Als erste wandten G. Schott und W. Herrmann¹² dieses Verfahren zur Darstellung des Grundkörpers der Polysilin-Reihe, zur Synthese des Polysilins $(\text{HSi})_x$ mit Erfolg an, indem sie Silicobromoform (HSiBr_3) in Ätherlösung mit Magnesium als Halogenacceptor umsetzten. Die erhaltenen Produkte waren nicht völlig frei von Brom.

Um die Darstellung des Polysilins $(\text{HSi})_x$ hatten sich bereits vorher R. Schwarz und F. Heinrich⁴ sowie A. Stock und K. Somieski¹³ und ¹⁴ bemüht. Durch Einwirkung von stillen elektrischen Entladungen, Bestrahlung oder von starken Reduktionsmitteln auf Silane erhielten sie in sehr geringem Umfange Produkte der Zusammensetzung $(\text{SiH}_{1,1})_x$ bis $(\text{SiH}_{1,7})_x$. Diese Polykondensate streben offenbar der Grenzzusammensetzung $(\text{SiH})_x$ zu, erreichen sie aber nicht.

Die ersten Kenntnisse über organosubstituierte Si-Si-Subverbindungen vermitteln die Arbeiten von F.S. Kipping und Mitarbeitern¹⁵⁻²⁰.

Diese organischen Si-Si-Verbindungen wurden durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Alkyl- und Aryl-halogensilane gebildet. F.S. Kipping gewann diese Verbindungen stets unter Reaktionsbedingungen - schmelzendes Natrium in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol, Naphthalin und Dekalin -, bei denen bereits Disproportionierungen eintraten, so dass eine ganze Anzahl von Reaktionsprodukten entstand, deren Trennung vielfach grosse Schwierigkeiten bereitete. Und zwar bildeten sich sowohl kettenförmige als auch cyclische Polymere, die teilweise durch Zutritt von Sauerstoff oder Feuchtigkeit zu Polysiloxanen oxydiert waren.

So fanden F.S. Kipping, A.G. Murray und J.G. Maltby²¹, dass Phenyltrichlorsilan (PhSiCl_3) mit Natrium in siedendem Benzol und Toluol nicht reagiert. Erst beim Erhitzen auf mindestens 180°C ohne Lösungsmittel oder in Xylol oder Naphthalin erhielten sie langsam, aber fast quantitativ ein graues Pulver der ungefähren Zusammensetzung $(\text{PhSi})_x$. Ferner entstanden Produkte mit höher phenylierten Si-Atomen z.B. $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$. Daneben bildeten sich in geringer Menge Ph_4Si , Ph_3SiH , sowie HCl und flüchtige Chlorsilane.

¹² G. Schott und W. Herrmann, Z.anorg.u.allg.Chem. 288, 1 (1956).

¹³ A. Stock und K. Somieski, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 251 u. 1701 (1923).

¹⁴ A. Stock und K. Somieski, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 524 (1921).

¹⁵ F.S. Kipping und Mitarbeiter, J.Chem.Soc. 119, 830 u. 848 (1921).

¹⁶ " " " " " " 123, 2590 u. 2598 (1923).

¹⁷ " " " " " " 1928, 1431.

¹⁸ " " " " " " 1929, 360, 1176 u. 2545.

¹⁹ " " " " " " 1930, 1029.

²⁰ " " " " " " 1931, 1290.

²¹ F.S. Kipping, A.G. Murray und J.G. Maltby, J.Chem.Soc. 1929, 1180.

In siedendem Dekalin mit Natrium und etwas Kalium wurden von R.A. Benkeser und D.J. Foster ²² aus Phenyltrichlorsilan Tetraphenylsilan Ph_4Si und Produkte mit 22-26% Silicium erhalten.

Ähnlich wie Phenyltrichlorsilan PhSiCl_3 verhält sich Diphenyldichlorsilan Ph_2SiCl_2 gegen Natrium.

So konnten aus Diphenyldichlorsilan und Natrium in siedendem Dekalin von R.A. Benkeser ²² Ph_4Si und Polysilene mit Ph_2Si -Einheiten isoliert werden.

F.S. Kipping und L.R. Vyle ²³ fanden bei der Kondensation von Diphenyldichlorsilan mit Natrium in Xylol u.a. zwei farblose kristalline Produkte der gleichen Zusammensetzung und des gleichen Molekulargewichts $(\text{Ph}_2\text{Si})_4$, von denen das eine deutlich ungesättigten Charakter zeigte. Der Unterschied in den Eigenschaften dürfte auf eine Strukturisomerie zurückzuführen sein.

C.A. Burkhard ²⁴ widmete sich besonders den Umsetzungen von Dialkyldichlorsilanen mit Natrium. Er arbeitete unter relativ extremen Bedingungen, nämlich bei Temperaturen bis zu 200°C und Drucken bis zu 220 Atmosphären. Als Reaktionsprodukte entstanden cyclische und kettenförmige Polysilene, die keinen Sauerstoff enthielten. So gelang ihm die Darstellung eines Dodekamethylcyclohexasilans $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ und eines polymeren Dimethylsiliciums mit einer Kettenlänge von mindestens 55 Polymereinheiten $(\text{Me}_2\text{Si})_{55}$.

Neben diesen farblosen, beständigen, wenn auch sauerstoffempfindlichen Substanzen beschreibt er auch eine dunkelblaue unbeständige Verbindung, über deren Zusammensetzung und Aufbau noch keine Klarheit herrschte (s. S. 28).

Sämtliche Autoren verwendeten zur Darstellung der Organopolysilene und -siline höhere Temperaturen und zum Teil höhere Drucke, wodurch die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, die nur sehr schwer vollständig aus dem polymeren Material zu entfernen sind, meist unvermeidlich war.

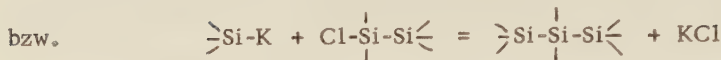
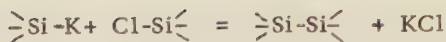
In neuester Zeit ist es H. Gilman ²⁵ gelungen, eine Anzahl aromatisch substituierter Disilane und Trisilane durch Verwendung von Triarylsilyl-Kalium nach der Gleichung

²² R.A. Benkeser und D.J. Foster, J. Am. Chem. Soc. 74, 5312 (1952).

²³ F.S. Kipping und L.R. Vyle, J. Chem. Soc. 125, 2616 (1924).

²⁴ C.A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc. 71, 963 (1949).

²⁵ H. Gilman, T.C. Wu, H.A. Hartzfeld, G.A. Guter, A.G. Smith, J.J. Goodman und S.H. Eidt, J. Am. Chem. Soc. 74, 561 (1952).



darzustellen.

In der vorliegenden Arbeit werden alkyl- und arylsubstituierte Disilane, Polysilene und Polysilane unter Verwendung von Lithium, Natrium, Kalium oder Magnesium als Kondensationsmittel und unter Mitwirkung eines stark polaren Lösungsmittels wie THF oder Dioxan ausschliesslich bei Zimmertemperatur und Normaldruck aus den entsprechenden Alkyl- und Aryl-chlorsilanen gewonnen.

Synthesen aus den entsprechenden monomeren Organobromsilanen, die unter denselben Bedingungen sicherlich noch leichter erfolgen würden, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Der Übersichtlichkeit halber sind in nachstehender Tabelle die bisher dargestellten anorganischen und organischen Polysilene und Polysilane mit den entsprechenden Literaturhinweisen zusammengefasst.

Auf eine vollständige Wiedergabe der umfangreichen Literatur über Synthesen organischer Disilane und Oligosilane wird an dieser Stelle verzichtet und auf die gute Zusammenfassung im Siliciumband des Gmelin-Handbuchs der anorganischen Chemie ²⁶ hingewiesen.

Nur für das Hexamethyl- und Hexaphenyl-disilan, über dessen Darstellungsmöglichkeiten in dieser Arbeit ebenfalls berichtet wird, sind einige Literaturzitate aufgeführt.

Anorganische Polysilene

<u>Verbindung</u>	<u>Literatur</u>
(SiF ₂) _x	H. Deville ²⁷ .
(SiCl ₂) _x	R. Schwarz und Mitarbeiter ²⁸⁻³⁰ , C.J. Wilkins ³¹ .
(SiBr ₂) _x	M. Schmeisser und M. Schwarzmann ⁵ .
(SiI ₂) _x	C. Friedel und A. Ladenburg ³² .

²⁶ Gmelin-Handbuch der anorg.Chemie, 8.Auflage, Band Silicium, Teil C, S. 316.

²⁷ H. Deville, Ann.chim.phys. 49, 76 (1857).

²⁸ R. Schwarz und Mitarbeiter, Z.anorg.Chem. 232, 241 (1937).

²⁹ R. Schwarz und Mitarbeiter, Z.anorg.Chem. 232, 249 (1937).

³⁰ R. Schwarz und Mitarbeiter, Ber. 80, 444 (1947).

³¹ C.J. Wilkins, J.Chem.Soc. 1953, 3409.

³² C. Friedel und A. Ladenburg, Liebigs Ann. 203, 247 (1880).

Anorganische Polysilane

Verbindung

Literatur

$(\text{SiF})_x$	M. Schmeisser ⁸ .
$(\text{SiCl})_x$	R. Schwarz und U. Gregor ³³ , E. Wiberg und K. Hertwig ³⁴ , H. Kautsky ³⁵ , A. Pflugmacher und J. Rosemann ³⁶ .
$(\text{SiBr})_x$	M. Schmeisser ⁸ , A. Pflugmacher und J. Rosemann ³⁶ .
$(\text{SiI})_x$	R. Schwarz und A. Pflugmacher ³⁷ .

Hexamethyldisilan

$(\text{Me}_3\text{Si})_2$	W. Blitz und A. Lemke ³⁸ , L.O. Brockway und N.R. Davidson ³⁹ , A. Bygden ⁴⁰ , M.P. Brown und G.W.A. Fowles ⁴¹ .
----------------------------	--

Hexaphenyldisilan

$(\text{Ph}_3\text{Si})_2$	C.A. Kraus und H. Eatough ⁴² , W. Schlenk, J. Renning und G. Racky ⁴³ , W.C. Schumb und C.M. Saffer ⁹ u. ⁴⁴ , H. Gilman und G.E. Dunn ⁴⁵ , R.A. Benkeser und D.J. Foster ²² , W.C. Schumb, C.M. Saffer und J. Ackermann ⁴⁶ .
----------------------------	---

Organische Polysilene

$(\text{H}_2\text{Si})_x$	R. Schwarz und F. Heinrich ⁴ .
$(\text{Me}_2\text{Si})_x$	C.A. Burkhard ²⁴ , M. Schmeisser und M. Schwarzmann ⁵ .
$(\text{Ph}_2\text{Si})_x$	R.A. Benkeser und D.J. Foster ²² , F.S. Kipping und L.R. Vyle ²³ .

³³ R. Schwarz und U. Gregor, Z.anorg.allg.Chem. 241, 395 (1939).

³⁴ E. Wiberg und K. Hertwig, Z.Naturf. 6b, 338 (1951).

³⁵ H. Kautsky, Chem.Ber. 89, 571 (1956).

³⁶ A. Pflugmacher und J. Rosemann, Z.anorg.Chem. 290, 101 (1957).

³⁷ R. Schwarz und A. Pflugmacher, Ber. 75, 1062 (1942).

³⁸ W. Blitz und A. Lemke, Z.anorg. u. allg.Chem. 186, 387 (1930).

³⁹ L.O. Brockway und N.R. Davidson, J.Am.Chem.Soc. 63, 3287 (1941).

⁴⁰ A. Bygden, Ber. 45, 707 (1912).

⁴¹ M.P. Brown und G.W.A. Fowles, J.Chem.Soc. 1958, 2811.

⁴² C.A. Kraus und H. Eatough, J.Am.Chem.Soc. 55, 1435 (1939).

⁴³ W. Schlenk, J. Renning und G. Racky, Ber. 44, 1178 (1911).

⁴⁴ W.C. Schumb und C.M. Saffer, J.Am.Chem. Soc. 63, 93 (1941).

⁴⁵ H. Gilman und G.E. Dunn, J.Am.Chem.Soc. 73, 5077 (1951).

⁴⁶ W.C. Schumb, C.M. Saffer und J. Ackermann, J.Am.Chem.Soc. 60, 2486 (1938).

Organische Polysilane

Verbindung

Literatur

$(\text{HSi})_x$	R. Schwaiz und F. Heinrich ⁴ , A. Stock und K. Somieski ¹³ u. ¹⁴ , G. Schott und W. Herrmann ¹² .
$(\text{MeSi})_x$	G. Fritz ⁷ .
$(\text{PhSi})_x$	F.S. Kipping, A.G. Murray und J.G. Maltby ²¹ .

Die Wasserstoffverbindungen $(\text{H}_2\text{Si})_x$ und $(\text{HSi})_x$ wurden als Grundkörper der organischen Derivate in die Zusammenstellung mit aufgenommen, obwohl sie keinen Kohlenstoff enthalten und daher nicht zu den Organopolysilenen und -silinen gerechnet werden können.

I. Ergebnisse der Vorversuche

1. Kondensation von Methyltrichlorsilan

Die Kondensation von Methyltrichlorsilan in Tetrahydrofuranlösung (THF-Lösung) mit metallischem Natrium bzw. Kalium zu Polymethylsilin $(\text{CH}_3\text{Si})_x$ war das Thema der vorausgegangenen Diplomarbeit.

Die Ergebnisse aus jenen Versuchen werden im folgenden (s. S. 20) nur kurz erwähnt, um den Zusammenhang mit den in dieser Arbeit beschriebenen, analogen Kondensationsreaktionen anderer Chlorsilane zu wahren.

Gleichlaufend mit diesen Arbeiten wurden zahlreiche Vorversuche durchgeführt, in denen sowohl Kondensationsmittel als auch Lösungsmittel variiert wurden, um weitere Bedingungen zu finden, unter denen Methyltrichlorsilan ebenfalls zur Kondensation zu bringen ist.

Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse wurden in der Diplomarbeit nur zum Teil angeführt und werden deshalb an dieser Stelle zusammenfassend wiedergeben.

Sämtliche Vorversuche wurden bei Zimmertemperatur und Normaldruck unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt.

Tabelle I enthält in übersichtlicher Anordnung die Ergebnisse aus den auf den Seiten 71-74 dieser Arbeit genauer beschriebenen Vorversuchen.

Tabelle I
(Me = CH₃)

Vorversuch Nr.	Verbindung	Lösungs- mittel	Konden- sations- mittel	Reaktions- verlauf	Reaktions- produkt	Bemerkungen
1 a	MeSiCl ₃	kein	Mg	-	-	Mg-Oberfläche blieb blank
b	MeSiCl ₃	Äther +)	Mg	-	-	Mg-Oberfläche grauer Belag
c	MeSiCl ₃	THF	Mg	-	-	Mg-Oberfläche grauer Belag
2 a	MeSiCl ₃	kein	Na	-	-	Na-Oberfläche grauer Belag
b	MeSiCl ₃	Äther	Na	langsam 2-3 Monate	(MeSi) _x +NaCl gelb	NaCl farblos
c	MeSiCl ₃	THF	Na	sofort 3-4 Tage	(MeSi) _x +NaCl olivgrün	(MeSi) _x gelb NaCl blau
3 a	MeSiCl ₃	kein	Li	-	-	Li-Oberfläche grauer Belag
b	MeSiCl ₃	Äther	Li	-	-	Li-Oberfläche grauer Belag
c	MeSiCl ₃	THF	Li	sofort 2-3 Tage	(MeSi) _x +LiCl gelb	gelbe Lösung
4 a	MeSiCl ₃	kein	K	-	-	K-Oberfläche grau
b	MeSiCl ₃	Äther	K	langsam 2-3 Monate	(MeSi) _x +KCl ocker	-
c	MeSiCl ₃	THF	K	sofort 3-4 Tage	(MeSi) _x +KCl ocker	-
5	MeSiCl ₃	Pyridin	Na	-	wenig braune Substanz	braune Lösung geringer Na-Zerfall
6	MeSiCl ₃	THF	K-Sus- pension	heftige Reaktion	(MeSi) _x +KCl gelb	vorübergehend blaues KCl

+) Unter Äther wird im folgenden Diäthyläther verstanden.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, reagiert Methyltrichlorsilan mit Magnesium weder in Abwesenheit eines Lösungsmittels, noch bei Anwesenheit von Diäthyläther oder THF als Lösungsmittel.

Auch die zu erwartende, mehr oder weniger heftige Reaktion von Methyltrichlorsilan mit blankem oder feinverteiltem Natrium bleibt in Abwesenheit eines Lösungsmittels vollständig aus. Selbst beim Kochen unter Rückfluss tritt keine Ablösung des Chlors vom Silicium unter Bildung von Si-Si-Bindungen ein.

Erst bei Verwendung von Diäthyläther als Lösungsmittel findet langsam eine Reaktion statt, die unter Normalbedingungen (Zimmertemperatur und Normaldruck) nach ca. 2-3 Monaten beendet ist. Als Reaktionsprodukt entsteht eine feinkörnige Substanz, bestehend aus gelbem Polymethylsilin $(\text{MeSi})_x$ und farblosem Natriumchlorid.

Während mit Äther die Reaktion erst nach Monaten beendet ist, reagiert Methyltrichlorsilan mit Natrium in THF sofort, und bereits nach wenigen Tagen ist ein vollständiger Umsatz erreicht. Dabei bildet sich ein olivgrün gefärbtes Reaktionsprodukt. Die Farbe erklärt sich als Mischfarbe von gelbem Polymethylsilin und "blauem" NaCl. Näheres über das blaue NaCl wird auf Seite 31 berichtet.

Ebensowenig wie Natrium reagiert metallisches Lithium bei Abwesenheit eines Lösungsmittels mit Methyltrichlorsilan.

Aber auch mit Äther als Lösungsmittel tritt in diesem Falle selbst nach langer Einwirkungsdauer (6 Monate) keine Reaktion ein.

In THF-Lösung dagegen reagiert Methyltrichlorsilan mit Lithium augenblicklich unter Ausscheidung einer gelben Substanz $(\text{MeSi})_x$. Bemerkenswert ist, dass in THF eine gelbe Substanz gelöst ist, obwohl in allen anderen Versuchen niemals eine Löslichkeit von Polymethylsilin in THF oder einem anderen Lösungsmittel beobachtet wurde. Die Identifizierung des löslichen Produktes wurde noch nicht durchgeführt.

Ähnlich wie mit Natrium verläuft die Kondensation mit Kalium. Auch hier tritt mit Methyltrichlorsilan allein keine Reaktion ein. Mit Äther als Lösungsmittel verläuft die Umsetzung langsam, in THF schneller unter Bildung eines ockergefärbten Reaktionsproduktes. Im Gegensatz zur analogen Umsetzung mit Natrium bildet sich hier kein "blaues" Kaliumchlorid.

Um festzustellen, ob stark polare Lösungsmittel mit ausgeprägten Donoreigenschaften einen günstigen Einfluss auf die Ablösung des Chlors vom Silicium ausüben, wurde eine Kondensation in Pyridinlösung durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass sich Pyridin als Lösungsmittel nicht eignet. Es tritt lediglich ein

geringer Zerfall des Natriumstücks unter Bildung eines braunen Bodensatzes ein. Die überstehende Lösung ist braun gefärbt.

Ob eine Vergrößerung der Metalloberfläche eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, sollte durch Verwendung von feinverteiltem Kalium als Kondensationsmittel festgestellt werden.

Dies ist in der Tat der Fall. Nach kurzer Zeit färbt sich die Suspension in THF vorübergehend tiefblau (KCl). Bei grösseren Ansätzen tritt dabei eine starke Wärmeentwicklung auf, die unter Umständen Anlass zu unkontrollierbarem Reaktionsablauf gibt (Explosionsgefahr!). Es ist zweckmässig, die Wärmeentwicklung von vornherein durch Kühlen aufzufangen. Als Reaktionsprodukt entsteht neben Kaliumchlorid gelbes Polymethylsilin.

Aus all diesen Versuchen geht hervor, dass die Kondensation von Methyltrichlorsilan mit Alkalimetallen nur bei Anwesenheit eines polaren Lösungsmittels, wie z.B. Diäthyläther oder besser THF, vor sich geht. Diese die Chlorabspaltung unterstützende Wirkung des THF wird durch die folgenden Chlorsilankondensationen bestätigt (s. Tabellen II-V).

Eine zusammenfassende Vorschrift zur Darstellung von Polymethylsilin findet sich auf Seite 21 dieser Arbeit.

2. Kondensation von Dimethyldichlorsilan

In der Diplomarbeit, sowie in den oben beschriebenen Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass Methyltrichlorsilan in THF-Lösung mit Natrium bei Zimmertemperatur unter Ausbildung von Si-Si-Bindungen zu Polymethylsilin $(MeSi)_x$ kondensiert.

Daher war zu erwarten, dass auch andere Chlorsilane, wie z.B. Dimethyldichlorsilan, bei Anwendung ähnlicher Bedingungen Chlor abspalten und Organosiliciumpolymere bilden.

Um Anhaltspunkte für die günstigsten Verhältnisse zu finden, wurden mit Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 eine Reihe von Vorversuchen durchgeführt (eine genaue Beschreibung der Vorversuche findet sich auf den Seiten 75-76), deren Ergebnisse in Tabelle II in übersichtlicher Weise zusammengefasst sind. Tabelle II ist bezüglich der Vorversuche als Fortsetzung von Tabelle I aufzufassen.

Tabelle II (Me = CH₃)

Versuch Nr.	Verbindung	Lösungs- mittel	Konden- sations- mittel	Reaktions- verlauf	Reaktions- produkt	Bemerkungen
7 a	Me ₂ SiCl ₂	kein	Mg	-	-	Mg-Oberfläche blieb blank
b	Me ₂ SiCl ₂	Äther	Mg	-	-	Mg-Oberfläche unverändert
c	Me ₂ SiCl ₂	THF	Mg	-	-	Mg-Oberfläche verlor metallischen Glanz
8 a	Me ₂ SiCl ₂	kein	Na	sehr langsam	wenig weisse Masse	schwarze Kruste auf Na
b	Me ₂ SiCl ₂	Äther	Na	langsam 3-4 Wochen	(Me ₂ Si) _x + NaCl	blaues NaCl (Me ₂ Si) _x weiss
c	Me ₂ SiCl ₂	THF	Na	langsam ca. 14 Tage	(Me ₂ Si) _x + NaCl	blaues NaCl (Me ₂ Si) _x weiss
9 a	Me ₂ SiCl ₂	kein	K	langsam 5-6 Tage	(Me ₂ Si) _x + KCl	blaues KCl (Me ₂ Si) _x weiss
b	Me ₂ SiCl ₂	Äther	K	schneller 2 Tage	(Me ₂ Si) _x + KCl	blaues KCl (Me ₂ Si) _x weiss
c	Me ₂ SiCl ₂	THF	K	sofort 1 Tag	(Me ₂ Si) _x + KCl	blaues KCl (Me ₂ Si) _x weiss

Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 reagiert bei Zimmertemperatur und Normaldruck mit Magnesium weder in Abwesenheit noch in Anwesenheit von Lösungsmitteln.

Zwischen Natrium und reinem Dimethyldichlorsilan schreitet die Reaktion nur sehr langsam fort. Offenbar liegt die reaktionshemmende Wirkung an der Belegung der Natriumoberfläche mit dem Reaktionsprodukt. Bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel wird die Reaktionsgeschwindigkeit etwas erhöht, liegt aber selbst bei Anwendung von THF noch relativ niedrig, so dass erst nach ca. 14 Tagen die Reaktion beendet ist.

Mit Kalium als Kondensationsmittel tritt hier zum erstenmal der Fall ein, dass die Reaktion auch ohne Lösungsmittel mit hinreichender Geschwindigkeit vor sich geht. Bei Verwendung von feinverteiltem Kalium könnte man wahrscheinlich die Reaktionszeit auf wenige Stunden verkürzen. In Äther bzw. THF-Lösung reagiert kompaktes Kalium schneller als ohne Lösungsmittel, so dass sich als günstigste und schnellste Art zur Darstellung von Polydimethylsilen $(\text{Me}_2\text{Si})_x$ die Kondensation von Dimethyldichlorsilan mit Kaliumsuspension in THF ergibt.

In allen Fällen, in denen Reaktion eintritt, entsteht neben blauem Natriumchlorid bzw. Kaliumchlorid eine weiße, wachsartige Substanz, ein Polysilen der Zusammensetzung $(\text{Me}_2\text{Si})_x$, das in Äther bzw. THF unlöslich ist.

3. Kondensation von Trimethyltrichlorsilan

In analoger Weise wie bei der Kondensation von Methyltrichlorsilan bzw. Dimethyldichlorsilan wurden auch beim Trimethylchlorsilan Me_3SiCl eine Reihe von Vorversuchen angestellt (eine genaue Beschreibung der Versuche findet sich auf Seite 76). deren Ergebnisse in Tabelle III zusammengefasst sind.

Trimethylchlorsilan verhält sich in Bezug auf die Kondensation mit Magnesium wie das chlorreichere Dimethyldichlor- und Methyltrichlorsilan. Es reagiert mit Magnesium weder in Abwesenheit noch in Anwesenheit eines Lösungsmittels.

Selbst Natrium verhält sich gegen Trimethylchlorsilan, ob mit oder ohne Lösungsmittel, ziemlich passiv, so dass mit einer nennenswerten Ausbeute an Hexamethyldisilan $(\text{Me}_3\text{Si})_2$ nicht gerechnet werden kann.

Dagegen reagiert Trimethylchlorsilan mit Kalium allein bzw. bei Anwesenheit von THF recht gut. Die Darstellung mit Kalium ohne Lösungsmittel ist aber vorzuziehen, da bei der Aufarbeitung das Hexamethyldisilan vom nichtumgesetzten Ausgangsmaterial leicht durch Destillation getrennt werden kann, während die Abtrennung des Disilans $(\text{Me}_3\text{Si})_2$ von THF erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

Tabelle III (Me = CH₃)

Vorversuch Nr.	Verbindung	Lösungs- mittel	Konden- sations- mittel	Reaktions- verlauf	Reaktions- produkt	Bemerkungen
10 a	Me ₃ SiCl	kein	Mg	-	-	Mg-Oberfläche grauer Belag
b	Me ₃ SiCl	Äther	Mg	-	-	Mg-Oberfläche grauer Belag
c	Me ₃ SiCl	THF	Mg	-	-	Mg-Oberfläche gelbgrauer Belag
11 a	Me ₃ SiCl	kein	Na	sehr langsam	wenig (Me ₃ Si) ₂	Na-Oberfläche violett
b	Me ₃ SiCl	Äther	Na	-	-	Na-Oberfläche graublau
c	Me ₃ SiCl	THF	Na	sehr langsam	etwas (Me ₃ Si) ₂	blaues NaCl
12 a	Me ₃ SiCl	kein	K	langsam 1-2 Wochen	(Me ₃ Si) ₂ + KCl	blaues KCl
b	Me ₃ SiCl	Äther	K	nur Ober- flächenreakt.	wenig (Me ₃ Si) ₂	K-Oberfläche verkrustet (blau)
c	Me ₃ SiCl	THF	K	langsam 1-2 Wochen	(Me ₃ Si) ₂ + KCl	tiefblaues KCl

4. Kondensation von Phenyltrichlorsilan

Nachdem die Alkylchlorsilane R_nSiCl_{4-n} , wie die vorangehend beschriebenen Vorversuche ergaben, mit Alkalimetallen unter gewissen Bedingungen (vgl. Tabellen I-III) bei Zimmertemperatur zu den entsprechenden Polysilinen, Polysilenen und Disilanen kondensierten, lag es nahe, diese Methode auch auf Arylchlorsilane anzuwenden.

In Tabelle IV sind die Ergebnisse der Vorversuche (eine genaue Beschreibung der Vorversuche findet sich auf den Seiten 77-78) zur Kondensation von Phenyltrichlorsilan in übersichtlicher Weise zusammengestellt.

Während Phenyltrichlorsilan mit Magnesium allein bzw. in Ätherlösung nicht reagiert, tritt bei Anwesenheit von THF als Lösungsmittel schon nach kurzer Zeit (ca. 15 Minuten) eine heftige Reaktion ein, wobei Polyphenylsilin $(PhSi)_x$ gebildet wird, das sich zum Teil mit goldgelber Farbe in THF auflöst.

Mit Lithium und Natrium als Kondensationsmittel ergeben sich ähnliche Verhältnisse. Weder ohne noch mit Äther als Lösungsmittel tritt eine nennenswerte Reaktion ein. Erst in THF-Lösung entsteht mit blanken Lithium- bzw. Natriumstückchen Polyphenylsilin, das sich zum Teil wieder mit goldgelber Farbe in THF auflöst. Bei Na-Überschuss bilden sich natriumhaltige, dunkelrote Lösungen.

Kalium in fester Form reagiert unter den angewandten Versuchsbedingungen (Zimmertemperatur und Normaldruck) weder mit Phenyltrichlorsilan allein noch bei Anwesenheit von Äther oder THF.

5. Kondensation von Diphenyldichlorsilan

Analoge Vorversuche wie mit Phenyltrichlorsilan wurden auch mit Diphenyldichlorsilan durchgeführt (eine genaue Beschreibung der Vorversuche findet sich auf den Seiten 79-80).

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle V zusammengefasst.

Diphenyldichlorsilan reagiert mit Magnesium weder mit noch ohne Lösungsmittel.

Mit Lithium tritt nur bei THF-Anwesenheit Reaktion ein unter Bildung eines braunen Niederschlages, der zum Teil mit goldgelber Farbe in Lösung geht.

Natrium und reines Diphenyldichlorsilan zeigen keine Reaktionstendenz. Erst in Ätherlösung beginnt nach einigen Wochen Natrium auf Diphenyldichlorsilan einzuwirken. Dabei bilden sich mit dem Äther zwei feste Schichten.

Tabelle IV

(Ph = C₆H₅)

Vorversuch Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	Kondensationsmittel	Reaktionsverlauf	Reaktionsprodukt	Bemerkungen
13 a	PhSiCl ₃	kein	Mg	-	-	Mg-Oberfläche blieb blank
b	PhSiCl ₃	Äther	Mg	-	-	Mg-Oberfläche rauher Belag
c	PhSiCl ₃	THF	Mg	sofort starke Wärmeentwickl.	(PhSi) _x in THF gelöst + MgCl ₂	(PhSi) _x goldgelb leicht löslich in THF
14 a	PhSiCl ₃	kein	Li	-	-	Li-Oberfläche schwarzer Belag
b	PhSiCl ₃	Äther	Li	-	-	Li-Oberfläche grauschwarzer Belag
c	PhSiCl ₃	THF	Li	sofort 1-2 Tage	(PhSi) _x in THF gelöst + LiCl	THF-Lösung orange gefärbt
15 a	PhSiCl ₃	kein	Na	-	-	Na-Oberfläche nicht angegriffen
b	PhSiCl ₃	Äther	Na	sehr langsam 2-3 Monate	wenig (PhSi) _x gelöst in Äther	NaCl grau blau
c	PhSiCl ₃	THF	Na	sofort 3-4 Stunden	(PhSi) _x z.T. gelöst in THF	bei Na-Überschuss dunkelrote Lösung
16 a	PhSiCl ₃	kein	K	-	-	K-Oberfläche tiefblauer Belag
b	PhSiCl ₃	Äther	K	-	-	K-Oberfläche blauer Belag
c	PhSiCl ₃	THF	K	-	-	K-Oberfläche zuerst tiefblau, dann weiss

Tabelle V

(Ph = C₆H₅)

Vorversuch Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	Kondensationsmittel	Reaktionsverlauf	Reaktionsprodukt	Bemerkungen
17 a	Ph ₂ SiCl ₂	kein	Mg	-	-	Mg-Oberfläche grauer Belag
b	Ph ₂ SiCl ₂	Äther	Mg	-	-	Mg-Oberfläche grauer Belag
c	Ph ₂ SiCl ₂	THF	Mg	-	-	Mg-Oberfläche grauer Belag
18 a	Ph ₂ SiCl ₂	kein	Li	-	-	Li-Oberfläche dunkelgrau
b	Ph ₂ SiCl ₂	Äther	Li	-	-	Li-Oberfläche ockerfarbener Belag
c	Ph ₂ SiCl ₂	THF	Li	sofort 1-3 Tage	(Ph ₂ Si) _x gelb + LiCl	(Ph ₂ Si) _x in THF goldgelb gelöst
19 a	Ph ₂ SiCl ₂	kein	Na	-	-	Na-Oberfläche grauer Belag
b	Ph ₂ SiCl ₂	Äther	Na	langsam 1-2 Monate	(Ph ₂ Si) _x gelb + NaCl (Ph ₂ Si) ₆ krist.	(Ph ₂ Si) _x in Äther gelb gelöst, NaCl blau
c	Ph ₂ SiCl ₂	THF	Na	sofort 1-2 Wochen	(Ph ₂ Si) _x · Na _y (Ph ₂ Si) ₆ krist.	schwarzbraune Lösung 4-8% Natrium
20 a	Ph ₂ SiCl ₂	kein	K	-	-	K-Oberfläche dunkelblau
b	Ph ₂ SiCl ₂	Äther	K	-	-	K-Oberfläche blauer Belag
c	Ph ₂ SiCl ₂	THF	K	langsam ca. 1 Monat	gallertige Masse, nicht untersucht	KCl zuerst blau, dann farblos

Oben eine farblose Schicht $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$, darunter eine blau gefärbte Schicht, die zum grössten Teil aus blauem Natriumchlorid besteht. Der Äther ist durch gelöstes Polyphenylsilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ gelb gefärbt. In THF verläuft die Reaktion schneller. Im Laufe von ca. 1 Woche (bei Verwendung von feinverteiltem Natrium in einigen Stunden!) ist das Natriumstück unter Ausscheidung eines graphitfarbigen Niederschlages zersetzt. Die graue Suspension in THF enthält Kristalle $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$. Die überstehende THF-Lösung ist tiefdunkelbraun gefärbt und enthält Natrium.

Ausser Veränderungen an der Metalloberfläche reagiert Diphenyldichlorsilan weder mit Kalium allein noch in Ätherlösung. In THF-Lösung entsteht mit Kalium im Gegensatz zur Reaktion mit Natrium diesmal anstelle der dunklen Lösung und des graphitfarbigen Niederschlages eine farblose, gallertige Masse die nicht weiter untersucht wurde.

6. Kondensation von Triphenylchlorsilan

Eine analoge Versuchsreihe in der Art der oben beschriebenen Vorversuche wurde mit Triphenylchlorsilan nicht durchgeführt, da für die Darstellung des Hexaphenyldisilans $(\text{Ph}_3\text{Si})_2$ bereits gute Vorschriften vorliegen, nach denen Ausbeuten an dem Disilan bis zu 94% möglich sind ²².

Literaturhinweise zur Darstellung des Hexaphenyldisilans finden sich auf Seite 9.

Weitere Ausführungen über das Hexaphenyldisilan folgen auf den Seiten 60-61.

II. Das Polymethylsilin $(\text{MeSi})_x$

Die Kondensation von Methyltrichlorsilan unter Normalbedingungen (Zimmertemperatur und Normaldruck) mit Natrium in THF-Lösung gemäss der Gleichung



zu Polymethylsilin $(\text{MeSi})_x$ wurde in der Diplomarbeit bereits ausführlich beschrieben.

Das hierbei erstmals angewandte Verfahren lässt sich, wie die Vorversuche und die folgenden Abschnitte zeigen, mit gutem Erfolg auch auf andere Chlorsilane ausdehnen.

Um den Zusammenhang mit den übrigen Chlorsilankondensationen zu wahren, seien an dieser Stelle die Darstellung und die Eigenschaften des Polymethylsilins nochmals kurz wiedergegeben.

1. Darstellung des Polymethylsilins

Methyltrichlorsilan lässt sich mit metallischem Natrium bei Verwendung von THF als Lösungsmittel unter Bildung von Natriumchlorid zu Polymethylsilin kondensieren. Wegen der ausserordentlichen Sauerstoffempfindlichkeit des Reaktionsproduktes muss absolut sauerstofffrei gearbeitet werden. Um eine Hydrolyse der Ausgangsstoffe zu vermeiden, ist weiterhin Feuchtigkeit (H_2O) während der Reaktion vollständig auszuschliessen.

Die flüchtigen Bestandteile - Lösungsmittel, nicht umgesetztes MeSiCl_3 - werden nach Beendigung der Umsetzung im Hochvakuum entfernt. Zur Abtrennung des noch vorhandenen Natriums bieten sich zwei Wege. Entweder wird das metallische Natrium mit Eisessig zerstört oder auf mechanischem Weg mittels eines feinen Platinsiebes von dem staubfeinen festen Reaktionsprodukt abgetrennt.

Die Abtrennung des NaCl aus dem verbleibenden Gemisch $(\text{MeSi})_x + 3x \text{NaCl}$ erfolgt durch Waschen mit einer Wasser-Äther-Mischung, bis die Chloridreaktion im Filtrat negativ ist. Das zurückbleibende gelbe Produkt wird am Hochvakuum nach mehrmaligem Nachwaschen mit trockenem Äther bis zur Staubtrockne von der Waschflüssigkeit befreit und in evakuierte oder mit Stickstoff gefüllte Kölbchen eingeschmolzen.

Es sei nochmals betont, dass Feuchtigkeit - solange noch Chlorsilane vorhanden sind - und Sauerstoff peinlichst auszuschliessen sind.

Die Ausbeuten an $(\text{MeSi})_x$ sind praktisch quantitativ.

Soll das Polymethylsilin zu weiteren Reaktionen verwendet werden, so ist eine Abtrennung des NaCl meist nicht nötig, so dass das Reaktionsgemisch aus $(\text{MeSi})_x + 3x\text{NaCl}$ unmittelbar eingesetzt werden kann.

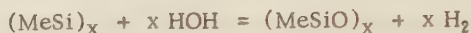
2. Eigenschaften des Polymethylsilins

Verfährt man wie oben angegeben - eine genauere Darstellungsvorschrift findet sich in der Diplomarbeit, (S. 49) -, so erhält man eine gelbe, amorph aussehende Substanz, die sich im trockenen Zustand leicht pulverisieren lässt.

Mit neutralem Wasser entwickelt Polymethylsilin keinen Wasserstoff. Erst nach Zugabe von NaOH oder KOH tritt eine mehr oder weniger heftige Wasserstoffentwicklung ein. Die besten Resultate lassen sich mit einer gesättigten Lösung von KOH in n-Hexanol erzielen.

Bei der alkalischen Verseifung des Polymethylsilins wurde beobachtet, dass von den drei vorhandenen Si-Si-Bindungen pro Polymereinheit offenbar zwei bereits bei Zimmertemperatur gelöst werden, während die dritte Si-Si-Bindung erst bei höherer Temperatur angegriffen wird:

Nach der Entwicklung des ersten Mols Wasserstoff gemäss der Gleichung



lässt sich ein sprunghaftes Nachlassen der Wasserstoffentwicklung feststellen, die erst durch Erwärmen wieder in Gang gebracht wird und unter Weiterreaktion nach der Gleichung



nochmals $\frac{1}{2}$ Mol Wasserstoff liefert, so dass insgesamt 1.5 Mol Wasserstoff pro Mol Polymethylsilin unter Bildung von Methylsilikon $(\text{MeSiO}_{3/2})_x$ entwickelt werden.

Anscheinend erfolgt die Spaltung in 2. Stufe unvollständig, da nur 1.3 Mol statt 1.5 Mol Wasserstoff gefunden wurden.

Polymethylsilin $(\text{MeSi})_x$ ist ausserordentlich sauerstoffempfindlich. Bringt man die frisch dargestellte, feinpulvrige Substanz an die Luft, so erwärmt sie sich rasch, entzündet sich und verbrennt mit heller Flamme, wobei dichter, weisser Rauch (Siliciumdioxid) entweicht. Als Rückstand verbleibt eine durch Kohlenstoff schwarz gefärbte koksartige Masse (SiO_2 , SiC , C und teilweise oxydierte Produkte). Mit flüssiger Luft tritt heftige Explosion ein. Ein Verbrennen an der Luft bzw. ein explosionsartiger Zerfall mit flüssiger Luft tritt nicht in jedem Falle ein. Anscheinend ist für die Reaktionsfreudigkeit der Substanz ihre Darstellungsweise, Korngrösse oder auch der Feuchtigkeitsgehalt massgebend. Eine solche langsame Oxydation führt unter allmählicher Weissfärbung der ursprünglich gelben Substanz bis zum Methylsilikon $(\text{MeSiO}_{3/2})_x$. Die Einwirkung von Sauerstoff auf wasserfeuchtes Polymethylsilin scheint mit der Stufe des Methylsiloxens $(\text{MeSiO}_{1/2})_x$ eine relativ beständige Oxydationsstufe zu erreichen.

Das Polymethylsilin zeigt deutliche Reduktionseigenschaften. Es reduziert Salpetersäure zu Stickoxyden, Kaliumpermanganat zu Mangandioxyd und Silbernitrat zu metallischem Silber.

Polymethylsilin lässt sich weder von kaltem noch von heissem Wasser benetzen. Eine Suspension der ausserordentlich hydrophoben Substanz in Wasser lässt sich nicht erreichen. Dagegen erhält man in organischen Lösungsmitteln wie Äther oder THF sehr fein disperse Systeme.

Von besonderer Bedeutung für die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches $(\text{MeSi})_x + 3x \text{ NaCl}$ war die Feststellung, dass das Polymethylsilin auch bei längerer Einwirkungsdauer von neutralem Wasser nicht zersetzt wird. Damit war die Möglichkeit gegeben, das bei der Reaktion als Beiprodukt entstehende Natriumchlorid durch Waschen mit Wasser quantitativ zu entfernen.

3. Theoretische Betrachtungen über das Polymethylsilin

Es sei zunächst vermerkt, dass zur Festlegung der Struktur des Polymethylsilins bisher keinerlei physikalische oder chemische Methoden angewandt wurden, so dass die nachfolgenden Ausführungen lediglich Vermutungen darstellen.

Ausgehend vom Diamantgitter des Siliciumkristalls (Oxydationsstufe = 0) kann man folgern, dass bei Si-Verbindungen der Oxydationsstufe +1, wie $(\text{SiX})_x$, Siliciumnetzebenen vorliegen, bei denen jedes Siliciumatom mit drei weiteren Siliciumatomen verbunden ist.

Die vierte, freie Valenz ist dann senkrecht zur Netzebene mit organischen oder anorganischen Gruppen abgesättigt, die abwechselnd nach oben und unten gerichtet sind. Im Falle des Polymethylsilins $(\text{MeSi})_x$ ist die freie Valenz mit Methylgruppen Me besetzt. Abbildung 1 zeigt das Kalottenmodell des Polymethylsilins in dieser Anordnung. Die Siliciumebene (graue Kalotten) ist nach allen Seiten hin fortgesetzt zu denken.



Abb. 1

Aufgrund der Darstellungsart aus monomeren Siliciumverbindungen ist die Bildung einer wohlausgebildeten, grossflächigen, permutoiden Sechseck-Waben-

Netzstruktur, wie man sie durch gerichtete Aufspaltung eines Siliciumkristalls erhalten könnte ⁴⁷, allerdings ziemlich unwahrscheinlich. Unter dem Mikroskop sieht man bei starker Vergrößerung keine scharf abgegrenzten Kristalle; zwar kann man in dem feinpulvrigen Material winzige, blättchenförmige Elemente erkennen, die aber keine sichere Aussage zulassen.

Röntgenaufnahmen [†]) mit Cu-K α -Strahlen liessen keinerlei Reflexe erkennen, die auf eine regelmässige Anordnung der Atome im Raum schliessen lassen. Ein Raumgitter liegt im Falle des Polymethylsilins sicherlich nicht vor.

Inwieweit bei dieser Verbindung eine zweidimensionale Kristallstruktur im Sinne der oben beschriebenen Netzebenen angenommen werden kann, lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden, da sich Netzebenen, sofern sie nicht parallel gelagert sind (etwa in Form eines hexagonalen Raumgitters), als röntgenamorph erweisen.

Auch die Möglichkeit, dass die Atome des Polymethylsilins nach keinem bestimmten Prinzip geordnet sind, sondern ein mehr oder weniger regelloses, räumlich vernetztes Polymerisat bilden, muss in Erwägung gezogen werden (Abb. 2).

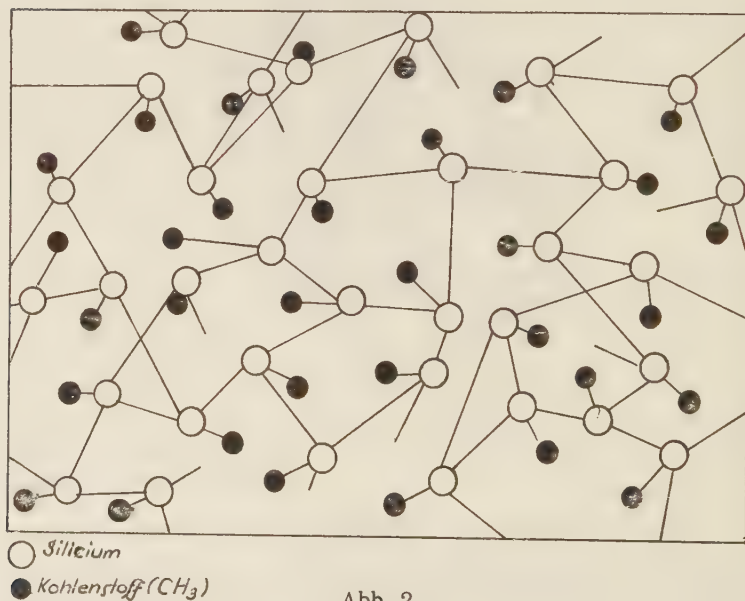


Abb. 2

⁴⁷ H. Kautsky, Z.Naturf. 10b, 597 (1955).

[†]) Die Röntgenaufnahmen wurden freundlicher Weise von Herrn Prof. Dr. Klemm in Bonn für mich durchgeführt.

Eine derartige Struktur nahmen G. Schott und W. Herrmann¹² für das von ihnen dargestellte Polysilin $(\text{HSi})_x$ an.

III. Das Polydimethylsilen $(\text{Me}_2\text{Si})_x$

Analog der Kondensation von Methyltrichlorsilan zu Polymethylsilen (vgl. S. 20) bildet sich bei der Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit metallischem Natrium bzw. Kalium in THF-Lösung gemäss der Gleichung



Polydimethylsilen $(\text{Me}_2\text{Si})_x$.

In einer ähnlichen Reaktion, durch Einwirkung von geschmolzenem Natrium auf Dimethyldichlorsilan erhielt C.A. Burkhard²⁴ eine ganze Anzahl verschiedener Verbindungen, darunter das kohlenwasserstofflösliche, aus sechs Me_2Si -Einheiten aufgebaute Dodekamethyl-cyclohexasilan $(\text{Me}_2\text{Si})_6$. Als Hauptprodukt entstand jedoch eine feste, fast unlösliche Masse mit einer Kettenlänge von mindestens 55 Me_2Si -Einheiten.

Durch Einwirkung eines Methyl-Grignard auf ein Polydibromsilen $(\text{SiBr}_2)_x$ erhielten M. Schmeisser und M. Schwarzmann⁵ ebenfalls ein Polydimethylsilen, welches aber im Gegensatz zu dem durch Kondensation mit Natrium dargestellten Methylsilen als ölige Flüssigkeit anfiel. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Siliciumringe niedriger Gliederzahl.

In neuerer Zeit wurden von H.A. Clark⁴⁸ Dialkylpolysilene $(\text{R}_2\text{Si})_x$ von $\text{R} = \text{CH}_3$ bis $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ durch Behandeln der entsprechenden Dialkyldichlorsilane mit geschmolzenem Natrium oder Kalium in einem inerten Lösungsmittel synthetisiert. Die erhaltenen Produkte werden als Schmiermittel, Fette und Politurmittel gebraucht.

1. Darstellung des Polydimethylsilens

Dimethyldichlorsilan lässt sich mit metallischem Natrium bei Verwendung von THF als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur unter gleichzeitiger Bildung von blauem Natriumchlorid zu Polydimethylsilen $(\text{Me}_2\text{Si})_x$ kondensieren (Versuch 1).

Wegen Gefahr der Bildung von Si-O-Si-Brücken während der Reaktion ist absolut sauerstofffrei zu arbeiten. Um eine Hydrolyse der Ausgangsstoffe zu vermeiden, ist weiterhin Feuchtigkeit während der Reaktion auszuschliessen.

⁴⁸ H.A. Clark, Dow Corning Corp., U.S. Patent 2,606,879, Aug. 1952.

Zur Aufarbeitung wurde das überschüssige Dimethyldichlorsilan zusammen mit dem Lösungsmittel (THF) wieder vollständig abgezogen. Als Rückstand verblieb ein Gemisch aus blaugefärbtem Natriumchlorid und einer weissen festen Masse. Durch den angewandten Überschuss an Chlorsilan hatte sich das eingesetzte Natrium quantitativ umgesetzt. Die Menge des entstandenen Natriumchlorids in dem nach der Reaktionsgleichung zu erwartendem Gemisch $(\text{Me}_2\text{Si})_x + 2x \text{ NaCl}$ entsprach dem theoretischen Wert (Versuch 4).

Das Natriumchlorid wurde mit Wasser-Äther herausgewaschen, wobei es sich augenblicklich entfärbte. Der Ätherzusatz beim Waschen ist erforderlich, um das stark hydrophobe Polysilen in Suspension zu halten, wodurch das quantitative Herauslösen des NaCl erst ermöglicht wird. Das Waschwasser zeigte nur sehr geringe Acidität. Das entstandene Kondensationsprodukt Polydimethylsilen $(\text{Me}_2\text{Si})_x$, eine weisse, wachsartige Substanz, enthielt somit keine Si-Cl-Bindungen mehr.

Die Reinheit der Verbindung wurde durch eine Verbrennungsanalyse bestätigt. Der Vergleich der gefundenen mit den für die Formel $(\text{Me}_2\text{Si})_x$ berechneten C- und H-Werten ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie (Versuch 2).

Die Ausbeute an Polydimethylsilen war praktisch quantitativ.

Das Ergebnis der Siliciumbestimmung nach der Abrauchmethode (Versuch 3) war nicht ganz befriedigend, doch liegt die geringe Differenz (-1.37%) zum theoretischen Wert wahrscheinlich an einem Mangel der Analysentechnik.

Neben dem Hauptprodukt, dem Polymethylsilen $(\text{Me}_2\text{Si})_x$, entstand noch eine in Äther lösliche Verbindung, die aber nicht weiter untersucht wurde. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um ein niedriger molekulares Polysilen, ähnlich der von M. Schmeisser und M. Schwarzmann⁵ gefundenen öligen Substanz oder der von C.A. Burkhard²⁴ beschriebenen cyclischen Verbindung, dem Dodekamethylcyclohexasilan $(\text{Me}_2\text{Si})_6$.

Die Kondensation von Dimethyldichlorsilan mit Kalium anstelle von Natrium (Versuch 5) nimmt, abgesehen von geringfügigen Änderungen, den gleichen Verlauf. Auch hierbei entsteht ein in Äther unlösliches, weisses Produkt der Zusammensetzung $(\text{Me}_2\text{Si})_x$.

2. Eigenschaften des Polydimethylsilens

Das nach der oben angegebenen Methode erhaltene Polydimethylsilen $(\text{Me}_2\text{Si})_x$ ist eine weisse, wachsartige, in den gebräuchlichen organischen und anorganischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz.

Das Polydimethylsilen ist ausserordentlich hydrophob und wird von neutralem Wasser nicht angegriffen.

Selbst NaOH oder KOH in wässriger Lösung entwickeln nur sehr langsam eine kaum nennenswerte Menge Wasserstoff. Auch mit KOH in n-Hexanol wird nur wenig Wasserstoff entwickelt, so dass die H_A -Wert-Bestimmung (S. 70) nicht zur Analyse herangezogen werden konnte [†]).

Gegen Sauerstoff ist Polydimethylsilan wesentlich weniger empfindlich als Polymethylsilan.

Kaliumpermanganatlösung wird langsam entfärbt. Aus Silbernitratlösung wird Silber niedergeschlagen.

Das nach Versuch 1 erhaltene Polydimethylsilan schmolz bei ca. 270°C (unscharfer Schmelzpunkt) zu einer klaren, schwerbeweglichen Flüssigkeit. Beim Abkühlen erstarrte diese zu einer festen, weissen, paraffinartigen Masse.

[†]) Bereits C.A. Burkhard ²⁴ fand, dass Verbindungen mit Me_2Si -Einheiten weder durch wässrige Alkalilösung noch durch feuchtes Piperidin hydrolysiert werden. Nur bei Anwendung einer Lösung von Alkalihydroxyd in n-Hexanol trat langsam eine Spaltung der Si-Si-Bindungen ein (quantitative Angaben über das Ausmass der Hydrolyse sind nicht vorhanden).

F.S. Kipping und J.E. Sands ¹⁵ berichten ebenfalls, dass in dem von ihnen dargestellten Diphenylsilan $(Ph_2Si)_4$ die Si-Si-Bindungen durch wässrigen Methylalkohol und Alkalihydroxyd in Aceton nur langsam angegriffen werden. Feuchtes Piperidin zersetzt die Substanz erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 90°C.

Noch hydrolysebeständiger als organische Polysilene sind Alkyl- und Aryl-disilane. So sind z.B. Hexa-p-tolyl-disilan und Hexa-n-propyl-disilan gegen verdünnte, wässrige Alkalilösungen vollkommen beständig ⁹. Konzentrierte wässrige KOH-Lösung bleibt in der Kälte auf Hexamethyl-disilan ohne Einwirkung ⁴⁹.

Viel leichter als organische Polysilene und Disilane hydrolysieren Polysilane, wie z.B. Polymethylsilan $(MeSi)_x$, bei dem unter der Einwirkung starker Alkalilaugen die Si-Si-Bindungen fast quantitativ gespalten werden (vgl. S. 21 f.). Demnach ergibt sich bezüglich einer zunehmenden Hydrolysebeständigkeit der Si-Si-Bindungen folgende Reihe:



d.h. durch die Anreicherung organischer Gruppen wird die Angriffsfläche für das hydrolysierende Agens offenbar mehr und mehr abgeschirmt.

⁴⁹ G. Martin, Ber. 46, 3289 (1913).

3. Theoretische Betrachtungen über das Polydimethylsilan

C.A. Burkhard²⁴ nimmt für das von ihm durch schmelzendes Natrium aus Dimethyldichlorsilan im Autoklaven bei 150-200°C dargestellte Polydimethylsilan eine Kettenstruktur an. Die Gliederzahl gibt er auf Grund der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Diphenyl mit mindestens 55 Me₂Si-Einheiten an.

Das bei Zimmertemperatur mit Natrium in THF-Lösung erhaltene Polydimethylsilan (Me₂Si)_x ist mit dem von C.A. Burkhard gefundenen Produkt bezüglich der Zusammensetzung identisch. Wieviel Polymereinheiten es allerdings umfasst, ist wegen der Schwierigkeit einer exakten Molekulargewichtsbestimmung - die Substanz ist in den für Molekulargewichtsbestimmungen geeigneten Lösungsmitteln unlöslich - nicht feststellbar.

Eine Kettenstruktur lässt sich mit Stuart-Briegleb-Kalotten unter Beibehaltung des Tetraederwinkels des Siliciums (ϕ = 110°) spannungsfrei aufbauen. Abb. 3 zeigt ein derartiges Molekülmodell, das nach beiden Seiten fortgesetzt zu denken ist.

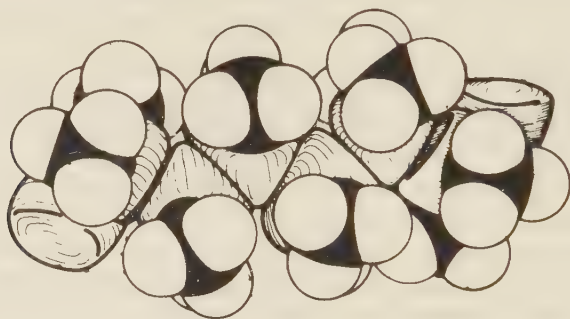
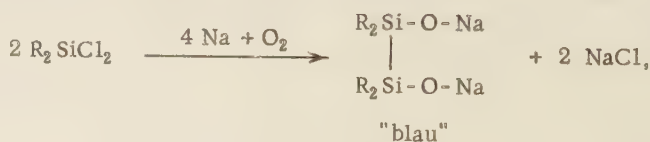


Abb. 3

Das Kondensationsprodukt der Dimethyldichlorsilan-Kondensation mit Natrium war blau gefärbt.

Auch C.A. Burkhard²⁴ stellte bei der Durchführung dieser Reaktion das Auftreten einer blauen Substanz fest und versuchte die blaue Farbe durch die Existenz einer Art Ketylverbindung



die durch geringe Mengen Sauerstoff entstanden sei, zu erklären.

Wie in Versuch 7 bewiesen und auf Seite 31 f. dieser Arbeit näher erläutert wird, handelt es sich in Wirklichkeit aber um blaues - durch Na-Einbau gittergestörtes - Natriumchlorid.

IV. Das Hexamethyldisilan (Me_3Si)₂

Für die Darstellung von Hexamethyldisilan (Me_3Si)₂ sind bereits mehrere Verfahren bekannt.

Doch erhält man bei der Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2$ mit MeMgBr in Äther (1 : 6.2 Mol) nur etwa 20% Ausbeute an Hexamethyldisilan, da bei dieser Umsetzung auch die Si-Si-Bindungen unter Bildung von Methylchlorsilanen $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ gespalten werden⁴⁰. Die Reaktion von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2$ mit MeMgI führt fast ausschliesslich zu SiCl_4 und Methylchlorsilanen¹¹. Für die Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2$ aus $(\text{Cl}_3\text{Si})_2$ und 31proz. Überschuss an ZnMe_2 in Äther bei 85°C im Bombenrohr wird eine Ausbeute von 74% angegeben. Ohne Äther reagieren die Komponenten auch bei 130°C noch nicht³⁹.

Auf Grund der teils schlechten Ausbeuten, teils wegen der Umständlichkeit der Darstellungsverfahren wurde der Versuch unternommen, Hexamethyldisilan mit Kalium in THF-Lösung bei Zimmertemperatur gemäss der Gleichung



zu gewinnen.

Metallisches Natrium eignet sich für diese Kondensation nicht, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei den angewandten Bedingungen (Zimmertemperatur und Normaldruck) zu gering ist.

Mit Kalium ist unter denselben Voraussetzungen eine Beendigung der Reaktion nach ca. 4 Tagen erreicht.

1. Darstellung des Hexamethyldisilans

In eine Lösung von Trimethylchlorsilan in THF wurde ein geringer Überschuss an Kalium eingepresst (Versuch 6). Nach wenigen Minuten trat Blaufärbung der Kaliumoberfläche ein. Über Nacht war der Kaliumdraht bereits zum grössten Teil zerfallen. Nach 4tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das bei der Reaktion entstandene Hexamethyldisilan mittels isothermer Rückflussdestillation von nichtumgesetztem Trimethylchlorsilan und THF abgetrennt.

Als Rückstand hinterblieb ein hellblaues Produkt, bestehend aus blauem KCl und metallischem Kalium.

Die Reaktion und Aufarbeitung wurde unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt.

Das erhaltene Hexamethyldisilan zeigte einen Schmelzpunkt von 11°C (Literaturwert = 14.4°C ⁵⁰). Die Ausbeute betrug 85.6%.

Seine bei 0°C und 12°C gemessene Tension stimmte sehr gut mit den aus der Dampfdruckkurve (s.S.143) ermittelten Werten überein und bewies die Reinheit des gewonnenen Produktes.

Eine analog durchgeführte Kondensation mit Natrium in THF-Lösung (Versuch 7) verlief wesentlich langsamer und unvollständig.

Das nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile (THF, nicht umgesetztes Me_3SiCl und entstandenes $(\text{Me}_3\text{Si})_2$ zurückgebliebene blaue Pulver konnte als ziemlich reines (99.6%) NaCl identifiziert werden.

Aus den Ergebnissen der Vorversuche (s. Tabelle III, S. 16) ist ersichtlich, dass Trimethylchlorsilan am besten mit Kalium allein zur Kondensation zu bringen ist.

Zu demselben Ergebnis gelangten M.P. Brown und G.W.A. Fowles ⁴¹ in ihrer kürzlich veröffentlichten Arbeit über "Hexamethylverbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns". Die Autoren bemühten sich in systematischen Untersuchungen unter anderem, die beste Methode zur Darstellung von Hexamethyldisilan zu finden. Die Resultate ihrer Arbeiten gibt nachstehende Tabelle wieder:

Reaktion von Trimethylchlorsilan mit Alkalimetallen

Alkali	Lösungsmittel	ml	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ml	Rückflusszeit Stunden	Ausbeute an Disilan %
Li	-	-	10	2.5	0
Li	Di-n-butyläther	10	10	2.5	0
Na	-	-	10	24 +)	0
Na	THF	50	10	12	0
Na	Xylol	200	30	12	0
K	-	-	10	24	92
K	THF	20	10	3	50
K	Äthylenglycol- dimethyläther	80	20	3 ++)	59
Na/K	"	15	3	2 ++)	43

+) im Bombenrohr bei 120°C

++) bei Raumtemperatur

⁵⁰ E. Rochow, Chemistry of the Silicons, 2. Auflage, S. 173.

Bei allen erfolgreichen Reduktionen von Trimethylchlorsilan mit Kalium war das Kaliumchlorid dunkelblau gefärbt.

2. Theoretische Betrachtungen über das Hexamethyldisilan

Hexamethyldisilan wurde bis vor kurzem (vgl. S. 29) nur durch Reaktion von Hexahalogendisilan mit metallorganischen Verbindungen hergestellt ^{11,39} u. ⁴⁰.

Lediglich von M.G. Voronkov und Y. u. J. Khubodin ⁵¹ lagen Ergebnisse vor, nach denen Hexamethyldisilan durch Reduktion von Trimethyljodsilan mit geschmolzenem Natrium mit einer Ausbeute von 77.5% synthetisiert wurde.

Während Trimethylchlorsilan in inerten Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol mit geschmolzenen Alkalimetallen nicht reagiert, konnte durch die Arbeiten von M.P. Brown und G.W. Fowles ⁴¹, sowie durch eigene Versuche festgestellt werden, dass selbst bei Raumtemperatur eine Umsetzung des Chlorsilans zum Disilan erfolgt, wenn als Kondensationsmittel Kalium und als Lösungsmittel THF oder Äthylenglykoldimethyläther verwendet werden. Die besten Resultate (bis zu 92% Ausbeute) wurden jedoch ohne Lösungsmittel bei direkter Einwirkung des Metalls auf Trimethylchlorsilan erzielt (s. Tabelle, S. 30).

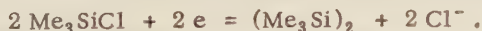
G.W. A. Fowles, W.R. Mc Gregor und M.C.R. Symons ⁵² nehmen an, dass Kalium vorübergehend Lösungen bildet, die augenblicklich mit Trimethylchlorsilan reagieren. Sie stellten nämlich fest, dass sowohl Kalium als auch Na/K-Legierungen einigermaßen stabile, blaue diamagnetische Lösungen in gewissen Äthern bilden, analog jenen, die durch Alkalimetalle in Aminen entstehen ⁵³.

Diese Metall-Lösungen reduzieren schnell das Trimethylchlorsilan, wobei die blaue Farbe des Lösungsmittels verschwindet und die Reaktion an der Metalloberfläche weitergeht.

Wenn das Metall in Lösung ist, kann man annehmen, dass es vollständig in Metall-Ionen und solvatisierte Elektronen (einfach oder gepaart) dissoziiert ist:



und dass diese Elektronen die Reduktion des Chlorsilans bewirken:



⁵¹ M.G. Voronkov und Yu.J. Khubodin, Zhur, obshchei Khim (1956), 26 584 u. Chem. Abstracts 1956, 13729 i.

⁵² G.W.A. Fowles, W.R. Mc Gregor und M.C.R. Symons, J.Chem.Soc. 1957, 3329.

⁵³ J.L. Down, L. Lewis, B. Moore und G. Wilkinson, Proc.Chem.Soc. 1957, 209.

Jeweils zwei der intermediär entstehenden Trimethylsilyl-Radikale vereinigen sich dabei in schneller Reaktion zum Hexamethyldisilan.

Bei den meisten Chlorsilankondensationen mit Natrium oder Kalium in THF-Lösung, z.B. bei der Reduktion von Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Phenyltrichlorsilan und Diphenyldichlorsilan entstand neben den gewünschten Kondensationsprodukten blaues Natrium- bzw. Kaliumchlorid.

Im Falle der Kondensation von Trimethylchlorsilan konnte gezeigt werden, dass das entstandene blaue Salz fast 100proz. NaCl ist (Versuch 7).

Auch M.P. Brown und G.W.A. Fowles⁴¹ berichten, dass sich bei allen erfolgreichen Reduktionen von Trimethylchlorsilan mit Kalium dunkelblaues Kaliumchlorid bildete.

Sie vermuten, dass die blaue Farbe auf einen Überschuss an kolloidalen Partikeln des Alkalimetalls oder auf F-Zentren in den Alkalichloridkristallen zurückzuführen ist^{54 u. 55}.

V. Das Polyphenylsilin (PhSi)_x

1. Allgemeines zur Darstellung des Polyphenylsilins

Im weiteren Verlaufe der Arbeiten zur Kondensation von Chlorsilanen wurde versucht, Phenyltrichlorsilan bei Zimmertemperatur und Normaldruck mit einem Alkalimetall (Li, Na, K) bzw. Magnesium zu Polyphenylsilin (PhSi)_x zu kondensieren, da offenbar bei höheren Temperaturen, bei denen F.S. Kipping und Mitarbeiter²¹ Phenyltrichlorsilan kondensierten, bereits Phenylumlagerungen und Spaltreaktionen eintraten +)

⁵⁴ F. Seitz, Rev.Mod.Phys. 26, 7 (1954).

⁵⁵ M.C.R. Symons, Quart.Rev. 1959, 116.

+) F.S. Kipping, A.G. Murray und J.G. Maltby²¹ erhielten bei der Umsetzung von Phenyltrichlorsilan mit Natrium ohne Lösungsmittel nach längerem Erwärmen auf 180°C ein graues unlösliches Pulver, das durch eine Mischung aus Piperidin und wässrigem Alkali nicht angegriffen wurde. Das Produkt enthielt Sauerstoff.

In kochendem Benzol oder Toluol reagierte PhSiCl₃ mit Natrium nicht. In siedendem Naphthalin war die Reaktion nach 15 Min. beendet. Dabei entstand neben einer kleinen Menge eines in organischen Lösungsmitteln unlöslichen durch starke Alkalilauge unter H₂-Entwicklung zersetzlichen Produktes, dessen Si-Gehalt zu hoch (33.9-34.7%) gefunden wurde (für (PhSi)_x ber. = 26.68% Si), eine gelbgefärbte Lösung, aus der ein Polyphenylsilin isoliert wurde, das Sauerstoff und vereinzelt -SiPh₂-Gruppen, sowie wahrscheinlich Naphthylreste enthielt.

Umsetzungen, die in Benzol im Bombenrohr oder in Xylollösung durchgeführt wurden, führten ebenfalls zu löslichen, gelben, amorphen Stoffen, die aber neben Spaltprodukten im besten Falle immer noch 4% Sauerstoff enthielten.

Aus Tabelle IV der Vorversuche (S. 18) geht hervor, dass Phenyltrichlorsilan am besten mit Natrium oder Magnesium in THF-Lösung reagiert. Auch die Reaktion mit Lithium in THF (Vorversuch 14c) versprach danach mit hinreichender Geschwindigkeit zu erfolgen.

Zunächst wurde die Kondensation mit Natrium in THF-Lösung mit äquivalenten Mengen an Phenyltrichlorsilan und Natrium versucht.

Mit Natrium im Überschuss entsteht ein natriumhaltiges Kondensationsprodukt.

Die Umsetzungen wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit im Hochvakuum bzw. in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

2. Kondensation von Phenyltrichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung unter Anwendung stöchiometrischer Mengen

Phenyltrichlorsilan (kleiner Überschuss) reagiert mit Natrium in THF-Lösung (Versuch 8) gemäss der Gleichung



in exothermer Reaktion zu einer festen, goldgelben, spröden Substanz und blauem Natriumchlorid. Die Ausbeute betrug bezogen auf das eingesetzte Natrium 66% (Versuch 9).

Das Polysilin $(\text{PhSi})_x$ ist in THF und Benzol sehr gut mit gelber Farbe löslich. In Petroläther ist die Löslichkeit gering.

Das mit Petroläther gewaschene Produkt enthielt noch rund 7% Chlor, wie durch eine Verbrennungsanalyse (Versuch 10a) und durch Titration (Versuch 10b) festgestellt wurde.

Auf Grund dieser Analysenwerte (Versuch 10) ergeben sich für Si = 1 folgende Atomverhältnisse:

$$\text{C} : \text{H} : \text{Si} : \text{Cl} = 6.0 : 5.7 : 1 : 0.23 ,$$

was annähernd der Formel $\text{PhSiCl}_{0,25}$ entspricht. Mehr als 90% der ursprünglichen Si-Cl-Bindungen (2.75 von 3) wurden demnach bei der Kondensation in Si-Si-Bindungen umgewandelt. Gemäss der Formel $(\text{PhSiCl}_{0,25})_x$ haftet im Durchschnitt noch an jedem 4. Siliciumatom ein Chloratom.

Das Molekulargewicht dieser Substanz - bestimmt nach der kryoskopischen Methode zu 617 (Versuch 11a) und nach der Methode von Rast zu 562 (Versuch 11b) - entspricht im Mittel dem 5fachen der Polymereneinheit (gef. Wert: $x = 5.15$), entsprechend einer Formel $(\text{PhSiCl}_{0,25})_5$.

Dieser niedrige Polymerisationsgrad überraschte zunächst, da auch hier wie im Falle des Polymethylsilins (MeSi)_x eine hochpolymere, wenig oder nicht lösliche Substanz mit Netzstruktur erwartet wurde (vgl. S. 39).

Im folgenden wurde versucht, das restliche Chlor mit suspendiertem Kalium zu entfernen (Versuch 12). Nach 24stündigem Rühren des in THF gelösten Reaktionsproduktes mit feinverteiltem Kalium sank der Chlorgehalt von anfänglich 7% lediglich auf 5,5%, entsprechend einer Formel $(\text{PhSiCl}_{0,2})_x$.

Der durch Einwirkung starker Alkalilösungen auf die Si-Si-Bindungen entstehende Wasserstoff (H_A -Wert) wurde um 26% zu niedrig gefunden (Versuche 17a u. b). Bei vollständiger Hydrolyse aller Si-Si-Bindungen sollte man pro Mol der Verbindung $(\text{PhSiCl}_{0,2})_x$ - durch den Chlorgehalt haftet im Mittel an jedem 5. Si-Atom ein Chloratom - 1.4 Mol Wasserstoff erwarten. Gefunden wurden aber nur 1.07 bzw. 0.99 Mol H_2 pro Mol der eingesetzten Substanz. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass entweder im analysierten Produkt bereits vorher teilweise Oxydation unter Bildung von Si-O-Si-Verknüpfung eingetreten war, oder dass die Hydrolyse der Si-Si-Bindungen unvollständig stattgefunden hatte (vgl. Anmerk. S. 27 u. 35).

Die Uneinheitlichkeit der Substanz $(\text{PhSiCl}_{0,25})_x$ wurde durch die Trennung mittels Äther in einen leicht und einen schwer löslichen Anteil erwiesen (Versuch 13). Der leichtlösliche Anteil erwies sich als praktisch chlorfrei, während das schwerer lösliche Produkt entsprechend chlorhaltiger war (ca. 12% Cl, woraus sich ein Produkt der Formel $(\text{PhSiCl}_{0,4})_x$ errechnet).

Das Molekulargewicht des chlorfreien und in Äther leichtlöslichen Anteils aus Versuch 13 wurde gemäss der ersten Bestimmung zu 1050 gefunden (Versuch 14).

Da die benzolische Lösung nicht vollkommen klar war, wurde abfiltriert und mit dem nun hellgelben Produkt (vorher goldgelb) die Molekulargewichtsbestimmung wiederholt. Der zweite Wert für das Molekulargewicht ergab sich zu 2321.

Das Molekulargewicht hatte also auf mehr als das Doppelte zugenommen. Es muss bemerkt werden, dass sämtliche Prozeduren ohne Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt wurden.

Es ist anzunehmen, dass das höhere Molekulargewicht auf eine fortschreitende Polymerisation zurückzuführen ist. Möglicherweise kommt das Ansteigen des Molekulargewichtes aber auch durch Verknüpfung kleinerer Si-Si-Einheiten durch Sauerstoff zustande.

Diese Annahme wurde durch eine Verbrennungsanalyse (Versuch 15) bestätigt, wonach sich die %-Summe der enthaltenen Elemente zu 95.69% ergab. Rund 3% Kohlenstoff und 1% Silicium wurden im Vergleich zur Formel des Polyphenylsilins $(\text{PhSi})_x$ zu wenig gefunden, so dass die fehlenden 4% wohl auf partielle Oxydation des Produktes zurückzuführen sind.

Im Vergleich zu dem noch chlorhaltigen Polyphenylsilin aus Versuch 8 (vgl. die Verbrennungswerte von Vers 10) war die Oxydation des Produktes durch die Behandlung mit suspendiertem Kalium (Versuch 12) bzw. durch die Ätherbehandlung (Versuch 13) und während der beiden Molekulargewichtsbestimmungen (Versuch 14) fortgeschritten.

Das Ansteigen des Molekulargewichtes dürfte somit im wesentlichen auf der Verknüpfung durch Si-O-Si-Brücken und nicht so sehr auf einer weitergehenden Polymerisation beruhen.

Nach der Verbrennungsanalyse (Versuch 15) und der letzten Molekulargewichtsbestimmung (Versuch 14) ($M_{\text{gef.}} = 2321$) ergibt sich für die hellgelbe, chlorfreie, sauerstoffhaltige Substanz die Formel $(\text{PhSiO}_{0,25})_{21}$, d.h. die durchschnittliche Molekülgröße umfasst 21 Polymereinheiten. Auf 4-Si-Si-Bindungen folgt eine Si-O-Si-Bindung [†]).

Auch das Molekulargewicht des in Äther schwerlöslichen, chlorhaltigen Anteils $(\text{PhSiCl}_{0,4})_x$ - gefunden wurde ein Molekulargewicht von 1480 (Versuch 16) - hatte im Vergleich zur Ausgangssubstanz (Versuch 11, $M_{\text{gef.}} = 589$) stark zugenommen.

Hier dürfte ebenfalls der Grund für die Molekulargewichtserhöhung in einer partiellen Oxydation (bzw. Hydrolyse der Si-Cl-Bindungen), möglicherweise aber auch in einer fortschreitenden Si-Si-Verkettung niedrigerer Si-Si-Polymerer zu suchen sein.

3. Kondensation von Phenyltrichlorsilan in THF-Lösung mit Natrium im Überschuss

Wie im vorigen Abschnitt dargelegt wurde, konnte bei Verwendung einer dem eingesetzten Phenyltrichlorsilan äquivalenten Menge an Natrium keine vollständige Ablösung des Chlors vom Silicium erreicht werden.

Aber auch mit einem beträchtlichen Überschuss an Natrium (in Drahtform) blieb das Reaktionsprodukt zunächst chlorhaltig (Versuch 18).

Erst nach leichtem Erwärmen mit einer Natriumsuspension schritt die Reaktion weiter fort, wobei eine Farbvertiefung der ursprünglich goldgelben Lösung nach Dunkelrotbraun eintrat.

[†]) F.S. Kipping und Mitarbeiter ²¹ fanden, dass das von ihnen aus Phenyltrichlorsilan und Natrium in kochendem Xylol erhaltene gelbe Kondensationsprodukt eine Mischung aus Verbindungen darstellte, deren Moleküle 6-50 Siliciumatome enthielten. Durch Hydrolyse mit starken Alkalilösungen konnte pro Mol der Polymereinheit maximal nur $\frac{2}{3}$ (0.7-1.0 Mol H_2) des erwarteten Wasserstoffs (für $(\text{PhSi})_x$ ber. = 1.5 Mol H_2) entwickelt werden.

Das von Lösungsmittel, Natrium und Natriumchlorid befreite, feste, dunkelrote Produkt war chlorfrei und unterschied sich von dem chlorhaltigen Produkt aus Versuch 12 nicht nur durch seine andere Farbe, sondern erwies sich im Gegensatz zu diesem in Wasser als stark alkalisch ⁺⁺).

Da sich die Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln wie z.B. Äther oder trockenem Benzol rückstandslos auflöste, konnte die Alkalität nur durch gebundenes oder "gelöstes", nicht aber durch beigemengtes Natrium verursacht sein.

Der Natriumgehalt der Verbindung wurde nach Hydrolyse der Substanz mit Wasser durch Titration zu 4.8 Gew.% ermittelt, was einem Molverhältnis $\text{PhSi} : \text{Na} = 4.3 : 1$ entspricht (Versuch 19a).

Nach weiteren 2 Monaten Einwirkungsdauer des Natriums erhöhte sich der Natriumgehalt der Verbindung von 4.8% auf 6.1%, entsprechend einer Formel $(\text{PhSi})_{3,4}\text{Na}$ (Versuch 19b).

Die natriumhaltigen Verbindungen wurden noch nicht weiter untersucht, doch ist anzunehmen, dass es sich hierbei um Polyphenylsiline $(\text{PhSi})_x$ handelt, in denen neben Si-Si-Bindungen auch Si-Na-Bindungen vorliegen (vgl. S. 48f).

In einem weiteren Versuch (Versuch 20), in dem besonderer Wert auf eine quantitative Verfolgung der Umsetzung gelegt wurde, konnte das eingesetzte THF nach Reaktionsablauf wieder vollständig zurückgewonnen werden. THF erleidet somit bei der Reaktion keine Veränderung, etwa Ätherspaltung, noch bildet es mit dem Reaktionsprodukt beständige Ätherate.

Von dem eingesetzten Phenyltrichlorsilan hatten sich gemäss dem verbrauchten Natrium (Versuch 20a) bzw. dem gebildeten Natriumchlorid (Versuch 20b) 86% umgesetzt.

Sowohl das abgezogene Lösungsmittel (THF) als auch das gelbe, feste Reaktionsprodukt waren chlorhaltig. Das THF enthielt den flüchtigen Anteil an nicht-umgesetztem Phenyltrichlorsilan, während das Polysilin noch vereinzelt Si-Cl-Bindungen aufwies.

Die Verbrennungsanalyse des gelben Reaktionsproduktes (Versuch 20c) wich für Kohlenstoff um -2.0%, für Wasserstoff um -0.3% vom theoretischen Wert für das reine Polyphenylsilin $(\text{PhSi})_x$ ab. Da man annehmen kann, dass sich auch

⁺⁺) Dieselbe Beobachtung machten auch F.S.Kipping und Mitarbeiter ²¹, als sie versuchten, nach 12stündigem Kochen von PhSiCl_3 und Na in Xylol das restliche Chlor des Phenyltrichlorsilans durch Kaliumzusatz abzuspalten. Nach weiterem 7stündigem Rückflusskochen hatte die Lösung eine tief-braunrote Farbe angenommen. Eine Probe ergab mit Wasser eine alkalische Reaktion.

hier das Verhältnis Ph : Si nicht geändert hatte (vgl. Versuche 10 u. 15), ergibt sich auf Grund des gefundenen C-Wertes ein im Vergleich zum Si-Wert der Formel $(\text{PhSi})_x$ (Si = 26.68%) um 0.7% zu niedriger Si-Wert. Die Summe der fehlenden %-Werte (C = -2.0%, H = -0.3%, Si = -0.7%) = 3.0% entfallen somit auf den Chlorgehalt der Substanz, entsprechend einer Formel $(\text{PhSiCl}_{0.1})_x$.

Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass mit feinverteiltem Natrium in THF-Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit noch erheblich gesteigert werden kann. Grössere Ansätze sind jedoch gefährlich, da die Reaktion unerwartet mit sehr starker Wärmeentwicklung einzusetzen pflegt, wobei sich das feinverteilte Natrium, sobald es an die Luft kommt, meist entzündet.

4. Kondensation von Phenyltrichlorsilan mit Magnesium in THF-Lösung

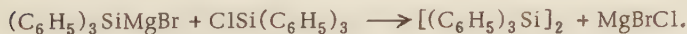
Weniger gefährlich als mit feinverteiltem Natrium, aber ebenso heftig ist die Reaktion von Phenyltrichlorsilan mit Magnesiumspänen in THF-Lösung (Versuch 21).

Ein bei dieser Reaktion entstehendes, mit dunkelbrauner Farbe in THF und Benzol lösliches Produkt konnte noch nicht identifiziert werden. Die ausserordentliche Sauerstoffempfindlichkeit gestaltet eine Isolierung und Analyse dieses Stoffes schwierig. Möglicherweise ist die dunkle Färbung einem labilen Magnesiumhaltigen Übergangszustand zum Polysilin zuzuschreiben. Geringe Mengen Luft führen bereits zur Entfärbung nach goldgelb [†]).

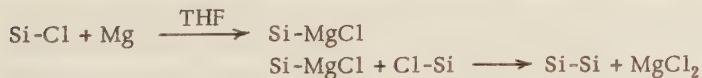
[†]) T.G. Selin und R. West ⁵⁶ fanden, dass die Reaktion von Triphenylchlorsilan mit Cyclohexylmagnesiumbromid unter gleichzeitiger Bildung von Cyclohexan und Cyclohexen zu Hexaphenyldisilan führte:



Dieses überraschende Ergebnis wurde durch die Postulierung einer intermediär auftretenden Silyl-Grignard-Verbindung erklärt:



Möglicherweise verläuft auch die oben beschriebene Phenyltrichlorkondensation über derartige Zwischenverbindungen, wonach gemäss dem Schema



nacheinander alle drei Chloratome vom Phenyltrichlorsilan unter Ausbildung von Si-Si-Bindungen gelöst werden.

⁵⁶ T.G. Selin und R. West, Tetrahedron, 5, 97 (1959).

Das isolierte, goldgelbe Produkt scheint mit dem durch Kondensation von Phenyltrichlorsilan mit Natrium erhaltenen Produkt identisch zu sein. Es enthält ebenfalls noch Chlor.

Der Umsatz, berechnet aus eingesetztem Phenyltrichlorsilan und umgesetzttem Magnesium, ergab sich zu 95.7%.

Von den 100 ml des eingesetzten THF konnten 96 ml wieder zurückgewonnen werden. Der Rest von 4 ml (ca. 3.55 g = 49.2 mMol) haftet wahrscheinlich sehr fest am gebildeten Magnesiumchlorid.

Das gefundene Molverhältnis $\text{MgCl}_2 : \text{THF} = 46.1 : 49.2 = 1 : 1.07$ spricht sehr für die Existenz eines Monofuranats der Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot \text{THF}$.

5. Eigenschaften des Polyphenylsilins

Analysenreines Polyphenylsilin $(\text{PhSi})_x$ konnte bisher noch nicht erhalten werden.

Das Kondensationsprodukt enthielt entweder noch Chlor, entsprechend den Formeln $(\text{PhSiCl}_{0,25})_x$ (Versuch 12) und $(\text{PhSiCl}_{0,1})_x$ (Versuch 20) oder Sauerstoff, entsprechend der Formel $(\text{PhSiO}_{0,25})_x$ (Versuch 15).

Beim Versuch, eine vollständige Umsetzung des Chlorsilans durch einen grossen Überschuss an Natrium zu erreichen, entstand zwar ein chlor- und sauerstoff-freies, dafür aber natriumhaltiges (5-6% Na) Produkt der Zusammensetzung $(\text{PhSiNa}_{0,25})_x$ (Versuch 10).

Während das chlor- und sauerstoffhaltige Polysilin einander im Aussehen und in den Eigenschaften ähnlich sind, werden die Eigenschaften der natriumhaltigen Verbindung weitgehend von den Eigenschaften und Wirkungen des Natriums bestimmt.

So lange noch kein vollkommen reines Phenylsilin $(\text{PhSi})_x$ vorliegt, ist es wenig sinnvoll, charakteristische Eigenschaften dieser Verbindung angeben zu wollen. Doch lassen sich aus dem vorhandenen Versuchsmaterial einige allgemeine Voraussagen machen.

Das chlorhaltige Polyphenylsilin aus Versuch 12 ist eine goldgelbe, spröde, in THF und Benzol sehr leicht lösliche Verbindung mit einem Molekulargewicht ($M_{\text{gef.}} = 617$ u. 562), das im Mittel ($M = 589$) der Formel $(\text{PhSiCl}_{0,25})_5$ entspricht. Sowohl Farbe, wie Löslichkeit und Molekulargewicht des reinen Phenylsilins werden sich von diesen Werten nicht wesentlich unterscheiden. So zeigt z.B. das nur noch wenig Chlor enthaltende Produkt $(\text{PhSiCl}_{0,1})_x$ aus Versuch 20 dasselbe Aussehen und löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das chlorhaltigere Produkt $(\text{PhSiCl}_{0,25})_x$ aus Versuch 12.

Das Molekulargewicht der sauerstoffhaltigen Verbindung aus Versuch 15 ($M_{\text{gef.}} = 1050$) ist gegenüber dem des chlorhaltigen Produkts (aus Versuch 12) fast verdoppelt. Dies erklärt sich wahrscheinlich durch die Bildung von Sauerstoffbrücken zwischen den Siliciumatomen. Im übrigen ist auch hier bis auf graduelle Unterschiede die Löslichkeit und Farbe die gleiche geblieben.

Der Hinweis, dass der Polymerisierungsgrad x des reinen Phenylsilins $(\text{PhSi})_x$ zwischen den Werten $x = 4$ bis 6 entsprechend einer Formel $(\text{PhSi})_{4-6}$ liegt, wirft das Problem besonderer Strukturverhältnisse auf (vgl. S. 40).

6. Theoretische Betrachtungen über das Polyphenylsilin

In den vorangegangenen Ausführungen konnte gezeigt werden, dass die Chloratome im Phenyltrichlorsilan PhSiCl_3 durch Natrium in THF-Lösung abgespalten werden.

Bei vollständiger Ablösung des Chlors sollte man ein Produkt erwarten, in dem an jedem Siliciumatom ein Phenylrest haftet, während die drei freien Siliciumvalenzen mit ihresgleichen zu Si-Si-Bindungen zusammentreten.

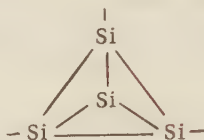
Eine derartige Formulierung unter Ausbildung von Siliciumnetzebenen wurde im Falle des Polymethylsilins angenommen (s. S. 23). Die vollständige Unlöslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln sprach dort für eine derartige Annahme.

Die Kondensationsprodukte des Phenyltrichlorsilans zeigen dagegen eine unerwartet gute Löslichkeit und Molekulargewichte, die dem 4-6fachen der Polymerseinheit entsprechen (s. oben).

Es ist anzunehmen, dass die untersuchten Substanzen keine polymer einheitlich aufgebauten Verbindungen darstellten, sondern dass die erhaltenen Molekulargewichte Mittelwerte aus weniger und stärker aggregierten Polymereinheiten waren. Dennoch lässt sich aber sagen, dass zumindest ein Grossteil der jeweils untersuchten Substanzen aus kleinen Einheiten der Subverbindung bestehen musste.

Aus dieser Tatsache ergibt sich, dass die vorliegenden Substanzen keine Netzebenenstruktur, wie dies im Falle des Polymethylsilins angenommen wurde, haben können. In der Tat lässt sich eine solche Netzebenenstruktur analog der des Polymethylsilins (S. 23) im Falle des Polyphenylsilins wegen der grösseren Raumbeanspruchung der Phenylgruppen mit den entsprechenden Atom-Kalotten nicht aufbauen. Andererseits ist die Frage, in welcher Weise dann bei den gefundenen niedermolekularen Phenylsilinen die freien Siliciumvalenzen abgesättigt sein sollen, schwer zu beantworten, nachdem die Doppelbindungsregel eine Mehrfachbindung zwischen Siliciumatomen verbietet. Unter Beibehaltung der Vierbindigkeit des Siliciums ergeben sich als mögliche Strukturen niederpolymerer

Silicium Polyeder, in deren Ecken die Siliciumatome lokalisiert sind, z.B. für das 4fache der Polymereinheit, $(\text{PhSi})_4$, ein Tetraeder



das von 4 Siliciumatomen gebildet wird, wobei an jedem Si-Atom noch ein Phenylrest haftet.

Es liessen sich zur Erklärung dieser sonderbaren Struktur- und Bindungsverhältnisse wohl noch eine ganze Reihe von Vermutungen anführen, z.B. stabile mittlere Wertigkeitsstufen des Siliciums (vgl. S.55f), doch soll davon Abstand genommen werden, bis durch die Anwendung weiterer chemischer und physikalischer Methoden eine Antwort auf diese Fragen erteilt ist.

VI. Das Polydiphenylsilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$

1. Allgemeines zur Darstellung des Polydiphenylsilans

Nachdem Phenyltrichlorsilan so überraschend leicht mit Natrium bzw. Magnesium in THF-Lösung reagierte, war zu erwarten, dass auch Diphenyldichlorsilan unter denselben Bedingungen zur Kondensation zu bringen ist. Aus den Versuchen (vgl. Tabelle V, S. 19) ist bereits ersichtlich, dass sowohl Lithium als auch Natrium in THF-Lösung zur Reaktion mit Diphenyldichlorsilan fähig sind. Mit Magnesium tritt im Gegensatz zur Phenyltrichlorsilan-Kondensation hier sonderbarerweise keine Reaktion ein.

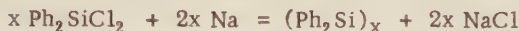
Die Reaktionen müssen unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt werden, da sonst anstelle der erwünschten Si-Si-Bindungen auch Si-O-Si-Brücken entstehen.

Durch Reaktion von Ph_2SiCl_2 mit Natrium in Toluol, Xylol oder ohne Lösungsmittel erhielten F.S. Kipping und J.E. Sands¹⁵ neben schwerlöslichen, hochpolymeren, amorphen Diphenylsilanen $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ zwei kristalline Verbindungen, ein Oktaphenyl-cyclotetrasilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_4$ und eine Verbindung gleicher Zusammensetzung, aber mit anderem Verhalten, die als "ungesättigtes" Oktaphenyltetrasilan bezeichnet wurde. Eine Formulierung dieser Substanz mit zwei 3bindigen Si-Atomen¹⁶ wird nach den heutigen Erfahrungen in der Si-organischen Chemie meist nicht angenommen. Es kann sich vielleicht in beiden Fällen um ein Cyclotetrasilan mit verschiedener räumlicher Anordnung der Si-Atome handeln.

Weitere Untersuchungen über wenig definierte, polymere Substanzen, die bei der Reaktion von Ph_2SiCl_2 mit geschmolzenem Natrium anfallen, finden sich bei F.S.Kipping ⁵⁷.

2. Kondensation von Diphenyldichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung unter Anwendung stöchiometrischer Mengen

Bei der Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit metallischem Natrium gemäss der Gleichung



sollte man ein Polysilen von mehr oder weniger grosser Kettenlänge erwarten.

Im Falle der Kondensation von Dimethyldichlorsilan entstand als Hauptprodukt ein festes, weisses Polysilen (vgl. Versuch 1), von dem angenommen werden kann, dass seine Kette aus mehreren hundert Gliedern besteht. Daneben wurde noch ein cyclisches Hexameres, das Dodekamethyl-cyclohexasilan ²⁴ gefunden.

Die Kondensation von Diphenyldichlorsilan mit Natrium in THF in Stickstoff-atmosphäre (Versuch 22) führt ebenfalls zu zwei Produkten von denen das eine ein gelbbraunes, glimmerartig aussehendes Pulver (ca. 20%), das andere (das Hauptprodukt ca. 80 %) eine farblose, kristalline Substanz ist. Ersteres erwies sich als ein sauerstoffhaltiges Polydiphenylsilen $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_4$ (s. unten), letzteres als ein Dodekaphenyl-cyclohexasilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ (S. 56 ff.).

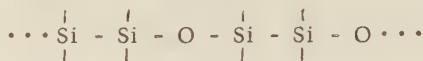
Eine besondere Eigenart der Umsetzung von Ph_2SiCl_2 mit Na besteht darin, dass sich bei einem Überschuss an Natrium nach vollständiger Umsetzung des Chlorsilans tiefdunkel gefärbte Lösungen bilden, aus denen sich, wie weiter unten (S. 43 ff.) gezeigt wird, natriumhaltige Diphenylsilene $(\text{Ph}_2\text{Si})_x\text{Na}$ isolieren lassen.

Im folgenden wird zunächst der amorphe, glimmerartige Anteil (leicht äther-löslich) aus dieser Reaktion näher betrachtet. Über die kristalline Substanz (schwer ätherlöslich) wird in einem gesonderten Abschnitt (S. 56) berichtet.

Das glimmerartige, gelbbraune, ätherlösliche Produkt (aus Versuch 22) enthielt kein Chlor mehr. Die Summe der Werte aus der Verbrennungsanalyse (Versuch 27) ergab sich zu 95%, im Vergleich zu den der Formel Ph_2Si entsprechenden Werten. Die fehlenden 5% sind offensichtlich einer partiellen Oxy-dation des Reaktionsproduktes zuzuschreiben.

⁵⁷ F.S.Kipping, J.Chem.Soc. 1927, 2719.

Die gefundenen Analysenwerte stimmen sehr gut mit den für eine Formel $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$ berechneten Werten überein. Demzufolge bildet das entstandene Polymere $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ leicht ein Oxydationsprodukt, in dem im Durchschnitt auf je 2 Siliciumatome ein Sauerstoffatom entfällt:



Pro Polymereinheit $\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2}$ ist durch Aufspaltung der Si-Si-Bindungen mittels starker Alkalilauge die Entwicklung von $\frac{1}{2}$ Mol H_2 zu erwarten:

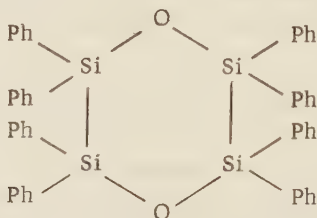


In der Tat wurde bei der Zersetzung der amorphen Substanz mit einer Lösung von KOH in n-Hexanol ein H_A -Wert von 0.48 Mol pro Polymereinheit der Substanz gefunden (Versuch 28), ein Wert, der gut mit der Theorie übereinstimmt.

Die ausserordentlich leichte Löslichkeit dieses dunkelgelben Kondensationsproduktes liess ein niedriges Molekulargewicht vermuten.

In 3 voneinander unabhängigen Bestimmungen nach der kryoskopischen Methode in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, in Benzol (Versuch 29a) und in Bromoform (Versuche 29b und 29c), wurden für die Verbindung $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$ gut übereinstimmende Polymerisationsgrade ($x_{\text{gef.}} = 4.2; 4.2; 3.9$) gefunden deren Mittelwert sich zu $x = 4.1$ ergibt.

Gemäss der Verbrennungsanalyse (Versuch 27), dem H_A -Wert (Versuch 28) und dem gefundenen Polymerisationsgrad muss der gelbbraunen, glimmerartigen Substanz $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_4$ aus Versuch 22 somit offensichtlich die sauerstoffhaltige Sechsringformel



("Silico-dioxan"-Gerüst) zuerteilt werden.

Die Substanz zerfliesst bei einer Temperatur wenig über 100°C .

3. Kondensation von Diphenyldichlorsilan mit einem Überschuss an Natriumsuspension in THF-Lösung

Lässt man zu einer Suspension von überschüssigem Natrium in THF langsam Diphenyldichlorsilan zutropfen (Versuch 30), so erwärmt sich die Mischung, und die Reaktion muss durch entsprechende Wärmeabfuhr in Schranken gehalten werden.

Nach 12stündiger Rührdauer bildete sich eine tief-rotbraun gefärbte THF-Lösung und ein gelbbrauner Rückstand, bestehend aus nichtumgesetztem Natrium, entstandenem NaCl und einer geringen Menge eines harzigen Produktes. Nach dem Abtrennen der dunklen Lösung vom Unlöslichen mittels einer Fritte und nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum blieb eine dunkelrot, fast schwarzgefärbte Masse zurück, die sich im Gegensatz zu dem Reaktionsprodukt aus Versuch 22 in Äther mit dunkelbrauner Farbe wieder vollständig, bis auf einen kleinen tiefroten, kristallinen Rest der Bruttozusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})\text{Na}$ (Versuch 37) auflöste, also keinen in Äther schwer löslichen, weissen, kristallinen Anteil $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ enthielt.

Qualitative Versuche ergaben, dass die dunkle Ätherlösung chloridfrei war (Versuch 31a). Es hatte sich somit alles Diphenyldichlorsilan umgesetzt. Die starke Alkalität der Lösung (Versuch 31b) ist auf Natrium zurückzuführen, das entweder als "gelöstes" metallisches Natrium vorliegt, oder in leicht hydrolysierbarer Bindung mit irgendeinem Reaktionspartner steht.

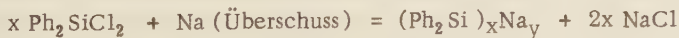
Mit Chlorwasserstoffgas fällt aus der Lösung Natriumchlorid (Versuch 31c), mit Eisessig Natriumacetat (Versuch 31d) und mit Jod Natriumjodid (Versuch 31e) aus. In allen drei Fällen tritt sofort Entfärbung der Lösung ein.

Die intensiv dunkle Farbe der Lösung ist gegen Wärme (120°C) und UV-Licht beständig (Versuch 31f), gegen Sauerstoff dagegen nicht (Versuch 31g).

Mit Quecksilber tritt keine Amalgambildung unter Entfärbung der Lösung ein. Um "gelöstes" metallisches Natrium kann es sich somit nicht handeln (Versuch 31h).

Nach Abzug des Lösungsmittels hinterblieb eine braunschwarze, spröde Masse, die an der Luft sofort gelb und klebrig wurde.

Aufgrund der Darstellung gemäss der Gleichung

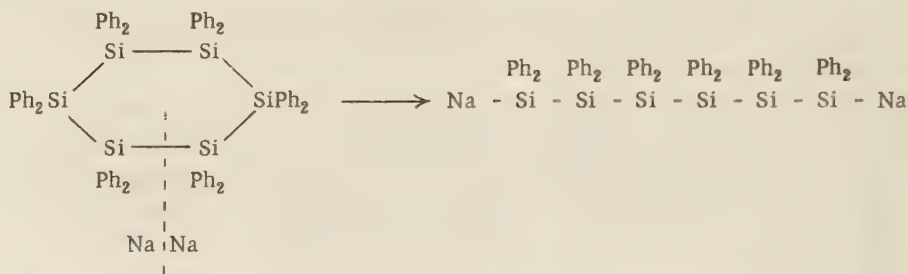


wurde angenommen, dass die dunkelbraune Substanz ein natriumhaltiges Polydiphenylsilan unbestimmter Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_x\text{Na}_y$ sei. Der Natriumgehalt dieser Substanz wurde in drei übereinstimmenden Bestimmungen

(Versuche 32a u. b) zu 4.22, 4.27 und 4.26% gefunden (Mittelwert = 4.25%). Daraus errechnet sich ein Molverhältnis $\text{Ph}_2\text{Si} : \text{Na} = 3 : 1.05$, entsprechend einer Bruttoformel $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$.

Um zu prüfen, ob der Natriumgehalt nach längerer Einwirkung von Natrium-suspension auf die Lösung zunimmt, wurde eine weitere Probe erst nach 3monatiger Einwirkungsdauer analysiert (Versuch 32c). Der Natriumgehalt nahm nur unwesentlich von 4.25% auf 4.35% (also um 0.1%) zu.

Da das Hauptprodukt der Umsetzung von Ph_2SiCl_2 mit Na, das Dodekaphenyl-cyclohexasilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$, bei Anwendung eines Na-Überschusses nicht gebildet wird (S. 56), liegt es nahe anzunehmen, dass dieser Silicium-Sechsring vom überschüssigen Natrium zu einer Verbindung $\text{Na}(\text{Ph}_2\text{Si})_6\text{Na}$ (entsprechend der gefundenen Bruttozusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$) aufgespalten wird:



oder infolge Anlagerung von 2 Na an eine $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ -Kette gar nicht erst gebildet wird (vgl. S. 53).

Das Molekulargewicht der Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Si})_6\text{Na}_2$ in Benzol ergab sich zu 367.4 (Versuch 35), ein Wert, der sehr gut mit den bei vollständiger Spaltung gemäss



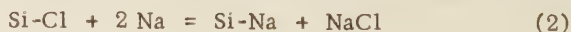
zu erwartenden Wert von $1139.6 : 3 = 379.9$ übereinstimmt.

Allerdings sind auch andere Deutungsmöglichkeiten der Einwirkung von überschüssigem Natrium denkbar. Denn grundsätzlich sind bei der Einwirkung von Natrium auf Diphenyldichlorsilan folgende Reaktionen möglich:

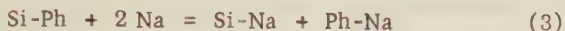
Natrium reagiert mit dem Chlorsilan nach Art einer Wurtz-Synthese:



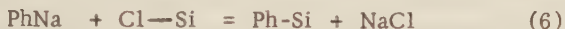
Natrium reagiert mit dem Chlor des Silans unter Ausbildung von Si-Na-Bindungen:



Natrium spaltet die Si-C-Bindungen des Diphenyldichlorsilans:



Als Folgereaktion können dann weiterhin eintreten:



Ist Natrium in einer dem Chlorgehalt des Diphenyldichlorsilans äquivalenten Menge vorhanden, dann wird sich das nach Gleichung (2) bzw. Gleichung (3) gebildete Silylnatrium gemäss der Folgereaktion (4) mit noch vorhandenem Chlorsilan zu Si-Si-Verbindungen umsetzen. Ebenso wird das nach Gleichung (3) gebildete Phenylnatrium entsprechend der Folgereaktion (6) noch nicht umgesetztes Chlorsilan phenylieren. D.h.: solange noch Chlorsilan vorhanden ist, kann weder Silylnatrium noch Phenylnatrium existenzfähig sein. Tatsächlich tritt eine beständige, dunkelbraune Lösung erst dann auf, wenn kein Chlorsilan mehr vorhanden ist.

Bei einem Natriumüberschuss kann das Natrium die gebildeten Si-Si- (5) bzw. die Si-Phenyl-Bindungen (3) spalten, wobei die gebildeten Silyl- und Phenylnatrium-Verbindungen mit dunkler Farbe in Lösung gehen. Da die Reaktion von Diphenyldichlorsilan mit Natrium von uns in THF-Lösung bei Zimmertemperatur durchgeführt wurde, ist noch zu prüfen, welche von den sechs oben angeführten Reaktionen unter diesen Bedingungen möglich sind.

Zunächst sei vermerkt, dass im Verlauf der Reaktion das verwendete THF keine Veränderung erfährt. Das THF konnte aus derartigen Reaktionsgemischen wieder quantitativ zurückgewonnen werden (Versuch 20), auch Veränderungen am Phenylkern des Diphenyldichlorsilans sind unter diesen milden Reaktionsbedingungen nicht zu erwarten.

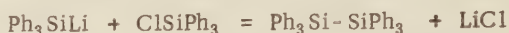
Die Bildung von Si-Si-Verbindungen in THF-Lösung bei Zimmertemperatur nach Gleichung (1) wurde bereits durch die Darstellung von Polymethylsilin (s.S. 21), Polydimethylsilan (s.S. 25) bzw. Hexamethyldisilan (s.S. 29) bestätigt.

Gleichung (2), nach der aus Chlorsilan und Natrium Natriumsilyl-Verbindungen entstehen, hat ein Analogon in der von H. Gilman, D.J. Peterson und D. Wittenberg⁵⁸ in THF bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktion mit Lithium:

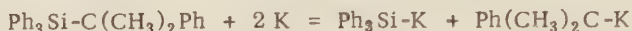


⁵⁸ H. Gilman, D.J. Peterson und D. Wittenberg, Chem. and Ind. 1958, 1479.

D. Wittenberg und G.D. Lichtenwalter ⁺) fanden weiterhin, dass in Analogie zu (4) Lithiumsilyl-Verbindungen mit Chlorsilanen bereits bei -70°C leicht unter Bildung von Disilanen reagieren:



R.A. Benkeser und R.G. Severson ⁵⁹ erhielten in Analogie zur allgemeinen Gleichung (3) in Ätherlösung bei Raumtemperatur durch Aufspalten der Si-C-Bindung von α,α -Dimethylbenzyl-triphenyl-silan mit einer Na/K-Legierung gemäss



sowohl Silylkalium als auch eine Organo-Metallverbindung.

Nach unveröffentlichten Studien von R.D. Gorsich ⁺⁺) sollen in einer zu (3) analogen Reaktion aus Tetraphenylsilan und Lithium in THF-Lösung Triphenylsilyl-lithium und Phenyl-lithium entstehen.

Die Spaltung der Si-Si-Bindung in Äther, THF, Äthylenglycol-dimethyläther mit Na/K, Li, K, Rb, Cs ⁶⁰ bei Zimmertemperatur unter Bildung der entsprechenden Alkalimetallverbindungen ist ein Beispiel für die Möglichkeit des Reaktionsverlaufes nach Gleichung (5).

Analoge Reaktionen, wie sie in Gleichung (6) vorliegen, sind zur Darstellung unsymmetrischer Tetrasilane aus Chlorsilanen seit langem insbesondere durch Verwendung der leicht zugänglichen Li-organischen Verbindungen bekannt, wie z.B. die Darstellung von Triäthylphenylsilan Et_3SiPh aus Et_3SiCl und LiPh ⁶¹.

Die aufgeführten Beispiele lassen erkennen, dass bei der Reaktion von Diphenyldichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung bei Raumtemperatur theoretisch alle sechs in Betracht gezogenen Reaktionen auftreten können.

Auf Grund dieser Erkenntnis könnte somit bei der Umsetzung von Ph_2SiCl_2 mit Na mit der Bildung folgender Substanzen gerechnet werden:

- a) Polydiphenylsilene $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad, die sowohl als Linearpolymere als auch in Form von Ringverbindungen vorliegen können.

⁺) unveröffentlichte Studien, s. bei D. Wittenberg u. H. Gilman, Quart.Rev. 1959, 121.

⁵⁹ R.A. Benkeser und R.G. Severson, J.Am.Chem.Soc. 73, 1424 (1951).

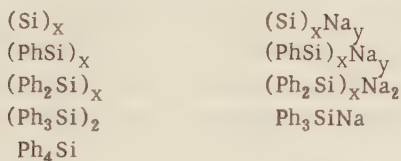
⁺⁺) unveröffentlichte Studien, s. bei D. Wittenberg u. H. Gilman, Quart.Rev. 1959, 121.

⁶⁰ D. Wittenberg und H. Gilman, Quart.Rev. 1959, 116.

⁶¹ H. Gilman, R.K. Ingham und A.G. Smith, J.org.Chem. 18, 1743 (1953).

- b) Silyl-Natriumverbindungen $(\text{Ph}_2\text{Si})_x\text{Na}_2$, in denen die beiden endständigen Siliciumvalenzen linearer Polydiphenylsilene $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ durch zwei Natrium-atome abgesättigt sind. Für $x = 1$ folgt daraus das Diphenyldinatriumsilan $\text{Na-SiPh}_2\text{-Na}$. Ringverbindungen können wegen der 1-Wertigkeit des Natriums nicht auftreten.
- c) Phenylnatrium Ph-Na. Da die Bildung des Phenylnatriums nach Gleichung (3) durch Abspaltung von Phenylgruppen vom Silicium bewirkt wird, entstehen einerseits phenylärmere und andererseits durch Rekombination mit noch vorhandenen Chlorsilanen gemäss Gleichung (6) phenylreichere Siliciumverbindungen.

Demzufolge erweitert sich die Anzahl der unter a), b) und c) aufgeführten möglichen Verbindungen grundsätzlich noch um jene Substanzen, die pro Siliciumatom nicht 2, sondern 0, 1, 3 oder 4 Phenylgruppen enthalten:



Berücksichtigt man, dass die neu gebildeten natriumhaltigen Verbindungen ihrerseits wieder mit nichtumgesetztem Diphenyldichlorsilan bzw. den daraus durch Phenylübertragung nach Gleichung (3) bzw. (6) zusätzlich entstandenen Chlorsilanen



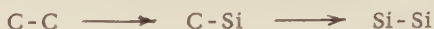
reagieren können, wodurch Ko-Polymerisationen aller Kombinationen möglich sind, so wächst die Zahl der insgesamt möglichen Verbindungen ins Unermessliche.

Hierin dürfte der Grund zu finden sein, dass F.S. Kipping und Mitarbeiter ^{15-21, 23, 57, 62} in jahrelanger, mühseliger Forschungsarbeit bei der Aufarbeitung derartiger Reaktionsgemische neben einer geringen Zahl einheitlicher Verbindungen eine ganze Reihe wenig definierter Stoffe erhielten, zumal diese Reaktionen bei höherer Temperatur (140-180°C) durchgeführt wurden, bei der Spalt- und Disproportionierungsreaktionen allgemein begünstigt werden.

Aus den oben angeführten Ausführungen geht hervor, dass bei der Umsetzung organischer Chlorsilane $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ mit Na nur dann einheitliche Polykondensate und deren Natriumverbindungen zu erwarten sind, wenn die Bildung von Organo-Metallverbindungen durch Spaltung von C-Si-Bindungen verhindert werden kann.

⁶² F.S. Kipping, J.Chem.Soc. 125, 2291 (1924).

Glücklicherweise ist dies in vielen Fällen, wie z.B. bei der Darstellung der Alkyl-disilane, -polysilene und -polysilane (s.S. 29, 25 u. 20) der Fall, da diese Reaktionen mit Natrium in THF bereits bei Zimmertemperatur verlaufen und Alkyl-Si-Bindungen unter diesen Bedingungen noch nicht durch Natrium gespalten werden. Auch die Ph-Si-Bindung scheint unter diesen milden Bedingungen zum Unterschied von der Si-Si-Bindung durch Natrium nicht gespalten zu werden ⁺), was auch durchaus erwartet werden kann, da die Leichtigkeit der Spaltung in der Richtung



zunehmen muss.

Von den auf S.44f. diskutierten 6 Reaktionen dürften somit die Reaktionen (3) und (6) entfallen. Reaktion (1) ergibt sich als Summe von (2) und (4). Die nach (1) gebildete Si-Si-Bindung kann nach (5) weiterreagieren.

Dass die Ph-Si-Bindung des Phenyltrichlorsilans durch Alkalimetalle in THF bei Zimmertemperatur nicht gespalten wird, geht aus dem durch Verbrennungsanalysen der chlor- und sauerstoffhaltigen Siline $(\text{PhSiCl}_{0,25})_x$ bzw. $(\text{PhSiO}_{0,25})_x$ belegten Verhältnis

$$\text{Ph : Si} = 1 : 0,99 \text{ (Versuch 10)}$$

$$\text{Ph : Si} = 1 : 1,00 \text{ (Versuch 15)}$$

hervor ⁺⁺).

Es können somit bei der Reaktion von Phenyltrichlorsilan mit einer äquivalenten Menge Natrium in THF nur Polysilane der Zusammensetzung $(\text{PhSi})_x$ entstanden sein.

Natriumhaltige Derivate $(\text{PhSi})_x\text{Na}_y$ entstehen nur, wenn man entweder chlorhaltiges Polyphenylsilin $(\text{PhSiCl}_n)_x$ mit einer Suspension von Natrium in THF leicht erwärmt (Versuch 18) oder von vorneherein das Phenyltrichlorsilan nicht mit Natriumdraht, sondern mit einem Überschuss an Natriumsuspension

-
- +) Trotz zahlreicher Bemühungen gelang es nicht, das bei der Spaltung der Ph-Si-Bindung zu erwartende Phenylnatrium PhNa als solches oder durch Folgereaktion nachzuweisen.
 - ++) $(\text{PhSiCl}_{0,25})_x$ wurde mit suspendiertem Kalium behandelt (Versuch 12) und dann mit Äther in einen leicht löslichen, chlorfreien und einen schwerlöslichen, chlorreicheren Anteil zerlegt (Versuch 13). Da das gemeinsame Ausgangsprodukt und das erste der beiden Endprodukte das gleiche Ph : Si-Verhältnis aufwiesen, muss auch das zweite Endprodukt, der chlorreichere Anteil, dasselbe Verhältnis zeigen.

umsetzt⁺). Die Reaktion verläuft dann unter Wärmebildung, die ausreicht, sämtliches vorhandenes Chlor aus dem Chlorsilan abzuspalten, so dass sich darüber hinaus auch beständige Si-Na-Verbindungen bilden können.

Bei der Einwirkung einer zum Chlorgehalt des Diphenyldichlorsilans stöchiometrischen Menge Natrium können, wie bereits weiter oben unter a) erwähnt, neben Polydiphenylsilenketten auch cyclische Polyphenylsilene auftreten. In der Tat entstand als Hauptprodukt eine kristalline, hexamere Verbindung, das Dodekaphenylcyclohexasilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ (Versuch 22) neben einem amorphen sauerstoffhaltigen Sechsring $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_4$ (Versuch 22).

Auch in diesen beiden Reaktionsprodukten ist das Verhältnis Ph : Si

gef. für $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ 2 : 1.02 (Versuch 23)

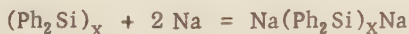
gef. für $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$ 2 : 1.01 (Versuch 27)

entsprechend dem Verhältnis des Ausgangsproduktes $(\text{Ph}_2\text{SiCl}_2)$ konstant geblieben.

Bildung von Phenylnatrium durch Aufspaltung der Ph-Si-Bindung nach Gleichung (3) hatte somit auch hier nicht stattgefunden, da sonst neben den beiden erhaltenen Produkten auch niedriger und höher phenylierte Verbindungen hätten auftreten müssen.

Unlösliche, hochpolymere Polysilene $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ wie sie R.A. Benkeser und D.J. Foster²² bei der Einwirkung von geschmolzenem Natrium in siedendem Dekalin erhielten, entstanden bei der Umsetzung von Ph_2SiCl_2 mit Na nicht.

Nicht so übersichtlich verlief die Reaktion bei Anwendung eines Überschusses an suspendiertem Natrium (Versuch 30). Die dabei aus Diphenyldichlorsilan erhaltenen dunklen Lösungen enthalten offenbar eine ganze Anzahl verschiedenartiger Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Si})_x\text{Na}$, deren Trennung trotz reichlicher Bemühungen bis jetzt noch nicht vollständig durchgeführt werden konnte. Nach Abzug des THF blieb eine dunkelrote, fast schwarzgefärbte Masse zurück. Mit Äther löste sich das Substanzgemisch bis auf einen tiefroten, kristallinen Rest, der 12.9% Natrium enthielt und die Bruttozusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})\text{Na}$ besass (Versuch 37), wieder auf. Das kristalline Aussehen des letzteren lässt eine einheitliche Verbindung vermuten, der bei Annahme einer Silan-Ringspaltung gemäss



(vgl. S. 44) die Konstitution eines Dinatrium-tetraphenyl-disilans $\text{Na}(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$ zukommen muss.

+) Die Ergebnisse dieses Versuches stehen noch aus.

Der in Äther lösliche Anteil (Hauptprodukt) hatte die Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$, entsprechend der Konstitution eines phenylierten Dinatrium-hexasilans $\text{Na}(\text{Ph}_2\text{Si})_6\text{Na}$ (S. 44).

Ein interessantes Ergebnis erbrachte die Untersuchung des Verhaltens der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Si})_6\text{Na}_2$ und $(\text{Ph}_2\text{Si})_4\text{Na}_2$ gegenüber Wasser bei Zimmertemperatur (Versuche 33 und 39). Dabei wurde pro Grammatom enthaltenen Natriums $\frac{1}{2}$ Mol H_2 entwickelt, woraus hervorgeht, dass die in den Natriumverbindungen enthaltenen Polysilen-Anionen Reduktionsmittel sind und Wasserstoff-Ionen gemäss



zu elementarem Wasserstoff entladen. Hierbei werden entweder die bei der Bildung der Natriumverbindungen gespaltenen Siliciumringe (vgl. S. 44) wieder rückgebildet oder Kettenmoleküle erzeugt, die an den Enden valenzungesättigt sind, also Radikale darstellen (vgl. das Triphenylmethyl-Radikal $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$). In diesem Zusammenhang ist es interessant, daran zu erinnern, dass F.S. Kipping und L.R. Vyle²³ (vgl. S. 7) bei der Umsetzung von Ph_2SiCl_2 mit Na zwei Oktaphenyl-tetrasilane $(\text{Ph}_2\text{Si})_4$ erhielten, ein "gesättigtes" (Ring?) und ein "ungesättigtes" (Kette?).

Beim Versuch, durch Einwirkung von KOH-n-Hexanol-Lösung auf die von Natrium befreiten Polydiphenylsilene $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ die enthaltenen Si-Si-Bindungen zu spalten (Versuche 33 und 39), wird nur etwa die Hälfte des bei vollständiger Spaltung zu erwartenden Wasserstoffs entwickelt (ca. $\frac{1}{2}$ statt 1 Mol H_2 pro Gramm atom Si). Diese Schwierigkeit, quantitative H_A -Werte zu erhalten, wurde schon des öfteren festgestellt (vgl. Anmerkungen auf S. 27 und S. 35). Vielleicht bildet sich eine alkalibeständige Zwischenstufe $\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2}$ (das Endprodukt wäre Ph_2SiO):

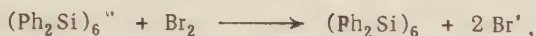


Es ist allerdings nicht auszuschliessen, dass vielleicht schon vor der Verseifung eine Oxydation zu dieser Oxydationsstufe $\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2}$ stattgefunden hatte, welche gemäss Versuch 28 noch $\frac{1}{2}$ Mol H_2 je Ph_2Si -Einheit liefert:



Dass eine solche Oxydation von Ph_2Si zu $\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2}$ leicht stattfindet, geht ja daraus hervor, dass ein Teil des bei der Umsetzung von Ph_2SiCl_2 mit Na zu erwartenden Diphenylsilens Ph_2Si in Form der Oxydationsstufe $\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2}$ aufgefunden wird (S. 42f.).

In ähnlicher Weise wie mit Wasserstoff-Ionen reagiert die Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Si})_6\text{Na}_2$ in Benzol bei Zimmertemperatur mit elementarem Brom:



so dass sich dabei in quantitativer Reaktion NaBr bildet. Überschüssiges Brom greift weiterhin die Si-Si-, Si-C- und C-H-Bindungen des Polyphenylsilens $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ unter Bildung von Si-Br, C-Br und H-Br an:



So reagierten in einem derartigen Versuch (Versuch 34) nach Bildung der theoretischen Menge NaBr rund 42% des Br_2 -Überschusses gemäss (a), 44% gemäss (b) und 14% gemäss (c), so dass sich nach Beendigung der Reaktion $42 + 44/2 = 64\%$ des Br_2 -Überschusses in Form hydrolysierbarer Si-Br-Bindungen, $44/2 + 14/2 = 29\%$ in Form nicht hydrolysierbarer C-Br-Bindungen und $14/2 = 7\%$ in Form von HBr vorfinden.

In Versuch 36 wurde das schwarzbraune Reaktionsprodukt $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ auf sublimierbare Zersetzungsprodukte untersucht.

Bei längerem Erwärmen auf $90-100^\circ\text{C}$ im Hochvakuum destillierte eine schwerflüchtige Flüssigkeit ab, die nicht weiter untersucht wurde und wohl ein niedermolekulares Polysilen $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ war. Der Rückstand bestand aus einem trockenen, braunschwarzen Pulver mit einem Siliciumgehalt von 15.24% und einem Natriumgehalt von 5.92%, entsprechend einer Bruttozusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$ (Versuch 38).

Bei 150°C sublimierte aus der Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$ eine farblose, kristalline Substanz ab, deren Verbrennungsanalyse der Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ nahe kam (Versuch 36). Der grössere Teil der braunschwarzen Substanz war bei dieser Temperatur nicht flüchtig und blieb als spröde, schwarzglänzende Masse zurück, die sich in Aceton unter Wasserstoffentwicklung mit gelber Farbe wieder vollständig auflöste. Ihre ungefähre Bruttozusammensetzung wurde zu $(\text{Ph}_2\text{Si})\text{Na}$ ermittelt, entsprechend der Konstitution eines Dinatrium-tetraphenyl-disilans $\text{Na}(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$.

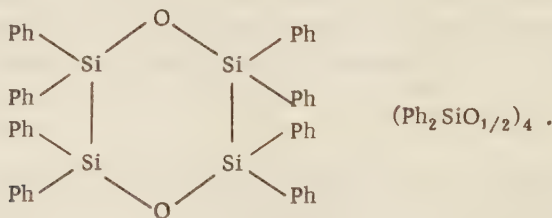
Bei einem weiteren Versuch (Versuch 40) wurde aus der dunkel-rotbraunen THF-Lösung, die durch Einwirkung eines Überschusses an Natriumsuspension auf Diphenyldichlorsilan entsteht, neben der bereits weiter oben (S. 49) erwähnten roten kristallinen Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})\text{Na}$ (vgl. Versuch 37) eine intensiv gelbe

Verbindung, die 6.16% Natrium enthielt, isoliert. Ihrem Aussehen nach war sie eine einheitliche Verbindung, die entsprechend ihrem Natriumgehalt die Bruttozusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$ besass und damit ein Dinatrium-oktaphenyl-tetrasilan $\text{Na}(\text{Ph}_2\text{Si})_4\text{Na}$ war (Na ber. 5.94%).

4. Eigenschaften des Polydiphenylsilens

Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Diphenyldichlorsilan in THF-Lösung liess sich das gesamte Chlor vom Silicium ablösen (Versuch 22). Neben dem dabei als Hauptprodukt gebildeten, in Äther schwer löslichen Dodekaphenylcyclohexasilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$, das im folgenden Kapitel VII (S. 56 ff.) beschrieben wird, entstand dabei eine ätherlösliche, gelbbraune, glimmerartige Verbindung. Die Analyse (Versuch 27) und die H_A -Wert-Bestimmung (Versuch 28) dieses Produktes ergaben, dass es kein reines Polydiphenylsilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_\text{x}$, sondern eine sauerstoffhaltige Verbindung der Zusammensetzung und Molekulargrösse $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_4$ war.

Bei sauerstofffreiem Arbeiten könnte man zunächst vermuten, dass der Sauerstoff aus dem als Lösungsmittel verwendeten THF stammt. Im Versuch 20 konnte aber bewiesen werden, dass das THF während derartiger Reaktionen keine Veränderung erfährt. Dieses Ergebnis legt den Schluss nahe, dass zunächst tatsächlich Polydiphenylsilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_\text{x}$ entsteht, das aber wegen seiner ausserordentlichen Sauerstoffempfindlichkeit bei geringstem Luftzutritt sofort Sauerstoff aufnimmt und mit der Bildung eines heterogenen Sechsringes (S. 42) eine stabile Form erhält:



Dieses sauerstoffhaltige Kondensationsprodukt ist sehr leicht in organischen Lösungsmitteln wie THF, Benzol, Äther, Chloroform usw. löslich, und zerfliesst bei 100 bis 110°C zu einer braungelben, zähen Masse. Trotz zahlreicher Versuche gelang es bisher nicht, die Verbindung zur Kristallisation zu bringen.

Die hervorstechendste Eigenschaft ist die Lichtempfindlichkeit dieser Substanz. Durch Einstrahlung von Sonnenlicht verfärbt sich das gelbe Pulver nach grün. Die Verfärbung tritt nur an den Stellen ein, die belichtet werden, und gibt scharfe Grenzen zu den mit undurchsichtigem Material - z.B. schwarzem Papier - abgedeckten Stellen des Pulvers.

Ätherische Lösungen der Substanz, in dünner Schicht auf eine glatte Unterlage aufgetragen, ergeben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen glasklaren, glatten, zusammenhängenden ausserordentlich stark hydrophoben Überzug. Ein Wassertropfen breitet sich z.B. auf einem so behandelten Uhrglas nicht aus und kann, ohne dass er sich zerteilt, beliebig oft hin und her bewegt werden.

Obwohl feststeht, dass sich aus dem Diphenyldichlorsilan das Chlor durch Natrium quantitativ entfernen lässt (Versuche 22 und 30), gelang es bis jetzt noch nicht, ein hochmolekulares Polydiphenylsilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ zu isolieren (s. unten). Wegen der zahlreichen Manipulationen von der Darstellung bis zur Analyse, die alle unter peinlichstem Sauerstoffausschluss durchgeführt werden müssen, ist die Reindarstellung dieses Silens in der Hauptsache ein apparatives Problem.

Über die Eigenschaften des reinen Polydiphenylsilens lässt sich auf Grund der bisherigen Ergebnisse mit Sicherheit nur sagen, dass es durch Aufnahme von Sauerstoff in die bereits oben beschriebene Verbindung der Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$ übergeht. Ob eine weitere Oxydation bis zum Diphenylsiloxan $(\text{Ph}_2\text{SiO})_x$ zu erreichen ist, wurde noch nicht untersucht.

5. Theoretische Betrachtungen über das Polydiphenylsilan

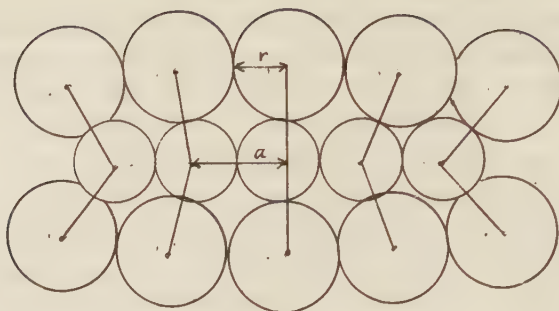
Spaltet man im Diphenyldichlorsilan Ph_2SiCl_2 beide Chloratome ab, so sollte man als Reaktionsprodukt eine Verbindung erhalten, in der die Siliciumatome zu einer mehr oder weniger langen Kette bzw. zu Ringen verschiedener Grösse miteinander verbunden sind. Derartige Strukturen wurden im Falle des Polydimethylsilens $(\text{Me}_2\text{Si})_x$ und Dodekamethylcyclohexasilans $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ erhalten (vgl. S. 28 f.).

Als analysenreines Polydiphenylsilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ wurde bisher nur das Dodekaphenylcyclohexasilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ (S. 56 ff.) erhalten (Kalottenmodell s. Abb. 6, S. 60). Der Grund, weshalb hier keine langkettigen Polydiphenylsilene entstanden sind, liegt offenbar an der Unmöglichkeit, in einer Siliciumkette pro Si-Atom zwei Phenylreste unterzubringen. Die Raumbeanspruchung der Phenylgruppen ist grösser als der durch den Si-Si-Bindungsabstand (a) gegebene Raumsektor, d.h. (s. nachstehendes vereinfachtes Schema), dass bereits nach einer geringen Anzahl von Polymereinheiten (Ph_2Si) das Kettenwachstum aufhören muss. Tatsächlich lassen sich mit Stuart-Briegleb-Kalotten Ketten mit mehr als sechs (Ph_2Si) -Einheiten nicht aufbauen.

Ganz allgemein lässt sich sagen, dass nur dann lineare Polysilene zu erwarten sind, wenn das Verhältnis

$$\frac{\text{Molekülradius (r) des Substituenten}}{\text{Si-Si-Abstand (a)}}$$

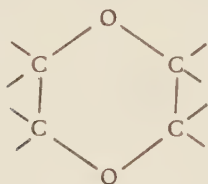
einen bestimmten Höchstwert (ca. $\frac{1}{2}$) nicht überschreitet.



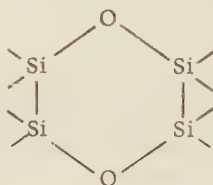
Diese Bedingung ist beim Polydimethylsilan erfüllt. Es entstand neben wenig Cyclohexasilan $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ als Hauptprodukt ein lineares Silan $(\text{Me}_2\text{Si})_x$.

Im Falle der entsprechenden Phenylverbindung (r von Phenyl ist sehr gross) bildeten sich im Gegensatz dazu als Hauptprodukt Dodekaphenylcyclohexasilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ und als Folgeprodukte der kurzkettigen, sehr reaktionsfähigen Biradikale $\bullet(\text{Ph}_2\text{Si})_x\bullet$ Reaktionsprodukte, die entweder Sauerstoff $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_4$ (Versuch 22) oder bei Anwendung eines Natriumüberschusses Natrium enthielten $\text{Na}(\text{Ph}_2\text{Si})_x\text{Na}$ (Versuche 30 und 40).

Der sauerstoffhaltigen Verbindung $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_4$ kommt wahrscheinlich ein dem Dioxan analoger Molekülbau zu:



Dioxan-Gerüst



Silico-Dioxan-Gerüst

Dieses Silico-Dioxan-Molekül $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_4$ lässt sich mit Kalotten spannungs- frei aufbauen.

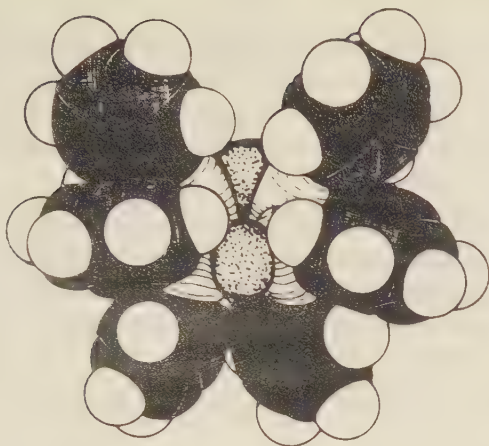
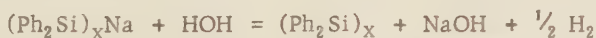


Abb. 4

Als theoretisch von besonderer Bedeutung kann sich die Aufklärung der natriumhaltigen Substanzen erweisen. Entstehen sie nämlich, wie auf S. 44 angenommen, durch Aufspaltung der Si-Si-Bindungen bzw. durch Absättigung der Diradikale mit Natrium, dann folgt daraus eine neuartige Reaktionsweise der Si-Na-Bindung, die nicht gemäss der Gleichung

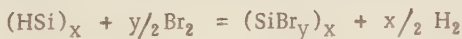


sondern nach



verläuft (S. 50), da im Versuch 33, der letzten Gleichung entsprechend, nur $\frac{1}{2}$ Mol H_2 pro Grammatom des enthaltenen Natriums gefunden wurde.

Besondere Bindungsverhältnisse liegen offenbar auch dem von A. Stock⁶³ entdeckten unerwarteten Reaktionsablauf bei der Einwirkung von Brom auf Polysilin zugrunde.



Es entstand nicht, wie man erwarten sollte, Bromwasserstoff HBr , sondern neben verschiedenen Siliciumsubbromiden Wasserstoffgas.

Auch das von M. Schmeisser und M. Schwarzmann⁵ dargestellte Siliciumdibromid $(\text{SiBr}_2)_x$, entspricht sowohl in physikalischer als auch chemischer

⁶³ A. Stock, P. Stiebeler und F. Zeidler, Ber. 56, 1695 (1923).

Hinsicht nicht den Erwartungen ⁺). O. Stecher ⁺⁺) führt dieses andersartige Verhalten dieser Verbindung auf besondere Bindungsverhältnisse zurück, um deren Aufklärung er seit längerer Zeit bemüht ist. Dieses schwierige Problem fordert neue theoretische Grundlagen, deren allgemeine Gültigkeit noch durch weitere Beispiele unter Beweis gestellt werden muss.

Interessant in diesem Zusammenhang sind auch die Arbeiten von N. Wiberg ⁺⁺⁺) zur Darstellung eines Siliciums mit Graphitstruktur. Von dieser Siliciummodifikation kann man ebenfalls besondere Eigenschaften erwarten, aus denen sich vielleicht wertvolle Hinweise zur Theorie der Si-Si-Bindung ergeben.

VII. Das Dodekaphenylcyclohexasilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$

1. Darstellung des Dodekaphenylcyclohexasilans

Bei der Kondensation von Diphenyldichlorsilan mit einer äquivalenten Menge Natrium in THF-Lösung entsteht neben einem gelbbraunen, amorphen, glimmerartig aussehenden Produkt, das im vorangehenden Kapitel beschrieben wurde, als Hauptprodukt (ca. 80%) eine aus THF oder Petroläther in farblosen, langen Nadeln kristallisierende Verbindung (Versuch 22).

Bei Verwendung eines grösseren Überschusses an Natrium zur Kondensation (Versuch 30) unter sonst gleichen Bedingungen konnte diese Substanz nicht isoliert werden.

Demnach sind zur Kristallbildung bestimmte Bedingungen erforderlich. Da aus den stark natriumhaltigen, dunkelbraunen Lösungen (Versuch 30) niemals farblose, ätherunlösliche Kristalle gewonnen werden konnten, ist anzunehmen, dass sich die Kristalle unter dem Einfluss des überschüssigen Natriums nicht bilden können oder in derartigen Lösungen unbeständig sind.

Die kristalline Verbindung aus Versuch 22 wurde in THF umkristallisiert und mit Äther mehrmals gewaschen.

Die Verbrennungsanalyse der gereinigten Substanz ergab eine sehr gute Übereinstimmung der gefundenen mit den für die Formel $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ berechneten Werten (Versuch 23).

⁺) vgl. J. Mölter, Diplomarbeit München 1959.

⁺⁺) Private Mitteilung. Herrn Dr. Ing. Otto Stecher möchte ich an dieser Stelle für zahlreiche Diskussionen und für seine freundliche Hilfsbereitschaft in technischen Fragen herzlich danken.

⁺⁺⁺) Private Mitteilung.

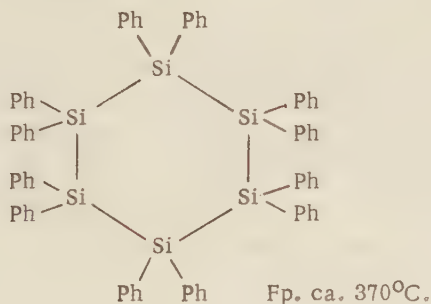
Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass es sich bei dem kristallinen Produkt um eine nach der Reaktionsgleichung



zu erwartende Substanz der Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ handelt.

In zwei voneinander unabhängigen Molekulargewichtsbestimmungen nach zwei verschiedenen Methoden - Methode nach Rast (Versuch 24a), und kryoskopische Methode in Bromoform (Versuch 24b) - wurden die Molekulargewichte dieses kristallinen Diphenylsilens zu 963 und 1360 gefunden. Der Mittelwert von 1161 stimmt befriedigend mit dem für das Hexamere der Polymereinheit Ph_2Si berechneten Wert von 1094 überein.

Die kristalline Verbindung ist somit offensichtlich als das Dodekaphenylcyclohexasilan



aufzufassen.

Eine Analogie zu dieser Verbindung besteht bereits in dem von C.A. Burkhard ²⁴ dargestellten Dodekamethylcyclohexasilan $(\text{Me}_2\text{Si})_6$.

2. Eigenschaften des Dodekaphenylcyclohexasilans

Dodekaphenylcyclohexasilan bildet, aus THF oder Petroläther umkristallisiert, sehr schöne, häufig in Strahlenrosetten angeordnete lange Kristallnadeln.

Unter dem Mikroskop erkennt man, dass die Kristalle langgezogene, vierseitige Prismen mit sehr gut ausgebildeten Kanten darstellen. Im Strahlengang gekreuzter Nikols zeigt sich, dass die grösseren Kristalle fast alle verzwillingt sind. Kleinere Kristalle zeigen normale Auslöschung, wodurch Vorzugsrichtungen festgestellt sind und somit die kristalline Struktur der Substanz als bewiesen gelten kann.

Eigenartig ist das Verhalten der Kristalle bei mechanischer Beanspruchung. Zerdrückt man z.B. einen Kristall mit einer feinen Nadel, so erkennt man unter dem Mikroskop, dass sich die Bruchflächen in dem Kristall fortsetzen, ohne gewissen Vorzugsrichtungen zu folgen, wie dies bei Kristallen sonst der Fall ist.

Längere Zeit der Luft ausgesetzt beginnen sich die Kristalle, meist von mehreren Stellen ausgehend, zu trüben und undurchsichtig und brüchig zu werden. Bei starker Vergrößerung erkennt man zahlreiche mehr oder weniger tiefe Risse. Diese Verwitterung der Kristalle ist auf partielle Oxydation des Dodekaphenylcyclohexasilans zurückzuführen. Als beständigeres Endprodukt entsteht dabei ein ebenfalls kristallines Produkt der Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$ (Versuch 26), dessen Molekulargewicht aber bisher noch nicht ermittelt wurde. Im Aussehen und seinen Eigenschaften ist es mit dem amorphen, gelben Produkt aus Versuch 22, das nach den Analysendaten dieselbe Bruttoformel und einen Polymerisationsgrad $x = 4$ besitzt, nicht identisch.

Auf Grund der im Sechsring des Dodekaphenylcyclohexasilans enthaltenen Si-Si-Bindungen entwickelt die Substanz mit KOH-n-Hexanol Wasserstoff. Die Wasserstoffentwicklung geht nur langsam vor sich und erreicht nur etwas mehr als die Hälfte des bei vollständiger Hydrolyse aller Si-Si-Bindungen zu erwartenden Wertes (Versuch 25). Auch hier tritt also wieder die Schwierigkeit auf, quantitative H_A -Werte zu erhalten (vgl. Anmerkungen S. 27 u. S. 35).

Zerreibt man die Kristalle des Dodekaphenylcyclohexasilans in einem Möser, so entsteht eine schmierige Masse, in der man auch bei starker Vergrößerung keine Kristalle mehr erkennen kann.

Pulveraufnahmen mit Cu-K α -Strahlen zeigten ebenfalls keine Reflexe, die in dem zerriebenen Material Kristallstruktur hätten erkennen lassen.

Drehkristallaufnahme [†]) wurden durchgeführt und gaben sehr deutliche Reflexe. Doch kann, da der Kristall nicht in einer evakuierten Kammer aufgenommen wurde, nicht ohne weiteres entschieden werden, ob die Beugungslinien dem reinen Dodekaphenylcyclohexasilan oder dem oxydierten Produkt zuzuschreiben sind.

[†]) Herrn Prof. Dr. Menzer bin ich für die Röntgenaufnahmen zu grossem Dank verpflichtet.

Drehkristallaufnahme

Abb. 5

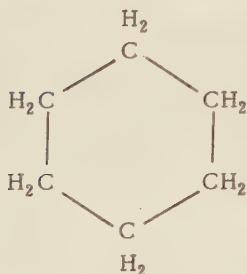
Aus den Schichtlinienabständen errechnet sich eine Gitterkonstante von $22.6 \text{ \AA}$ ($\pm 0.3 \text{ \AA}$).

3. Theoretische Betrachtungen über das Dodekaphenylcyclohexasilan

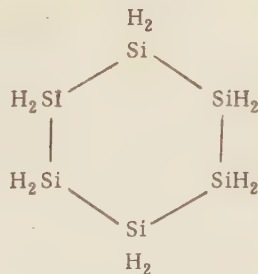
Durch Molekulargewichtsbestimmungen (Versuch 24) konnte festgestellt werden, dass der kristalline Anteil aus der Reaktion von Diphenyldichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung (Versuch 22) das Sechsfache der Polymereinheit Ph_2Si darstellt.

Dieses Ergebnis und der gesättigte Charakter der Verbindung führen zur Annahme eines Siliciumsechsrings, zumal man gewöhnlich derartige Siliciumpolymere mit dem Aufbau analoger Kohlenwasserstoffe zu vergleichen pflegt.

Demzufolge ist das Grundgerüst des Siliciumhexameren das Cyclohexasilan



Cyclohexan



Cyclohexasilan

und das Dodekaphenylcyclohexasilan ergibt sich einfach durch Substitution des Wasserstoffs am Hexasilanring durch Phenylgruppen.

Der entsprechende Kohlenwasserstoff, das Dodekaphenylcyclohexan konnte bisher noch nicht dargestellt werden, vermutlich wegen gegenseitiger sterischer Behinderung der 12 massigen Phenylreste, die sich in dem zur Verfügung stehenden Raum nicht alle unterbringen lassen.

Im Gegensatz hierzu entsteht durch sechs miteinander verbundene Siliciumatome ein Ring von grösserem Durchmesser, um den sich auch bei Beibehaltung der Tetraederwinkel des Siliciums alle 12 Phenylreste sogar spannungsfrei anordnen lassen. Das Modell aus Stuart-Briegleb-Kalotten beweist dies, zeigt aber zugleich, dass die freie Drehbarkeit der Phenylreste stark eingeschränkt ist (Abb. 6).



Abb. 6

VIII. Das Hexaphenyldisilan (Ph_3Si)₂

1. Darstellung des Hexaphenyldisilans

Eine analoge Versuchsreihe in der Art der oben beschriebenen Vorversuche (vgl. S. 20) wurde mit Triphenylchlorsilan Ph_3SiCl nicht durchgeführt, da die Kondensation von Triphenylchlorsilan mit Alkalimetallen zu Hexaphenyldisilan in polaren und unpolaren Lösungsmitteln bzw. ohne Lösungsmittel bereits mehrfach untersucht wurde (vgl. S. 9).

So wurde Hexaphenyldisilan (Ph_3Si)₂ von W. Schlenk, J. Renning und G. Racky⁴³ durch Kochen von Triphenylchlorsilan Ph_3SiCl mit Natrium in Xylol dargestellt. Dabei erhält man nur dann gute Ausbeuten (86%), wenn man das feste Reaktionsprodukt nicht nur mit Xylol auszieht, sondern das überschüssige Natrium mit Äthanol zersetzt (möglicherweise Zersetzung gebildeten Triphenyl-

silylnatriums nach $2 \text{ Ph}_3\text{SiNa} + 2 \text{ ROH} \longrightarrow (\text{Ph}_3\text{Si})_2 + 2 \text{ NaOR} + \text{H}_2$), den Rückstand mit Wasser wäscht und trocknet ⁴⁵. Bei dieser Reaktion bildet sich auch etwas Tetraphenylsilan Ph_4Si ²². Wenn das Reaktionsprodukt gut geführt wird, sind Ausbeuten bis zu 94% möglich ⁶⁴.

Ausser durch Kondensation von Triphenylchlorsilan lässt sich Hexaphenyldisilan auch aus Hexachlordisilan durch Grignardierung erhalten, wenn man einen Überschuss von Phenylmagnesiumbromid PhMgBr zunächst in Äther auf Si_2Cl_6 einwirken lässt und dann das Reaktionsprodukt auf $165\text{-}185^\circ\text{C}$ erhitzt (Ausbeute ca. 40%). Bei der Umsetzung mit Si_2Br_6 entsteht als Hauptprodukt Ph_4Si neben wenig $(\text{Ph}_3\text{Si})_2$. Hexaphenyldisilan bildet sich ferner neben Tetraphenylsilan aus Si_3Cl_8 und PhMgBr . Ein Oktaphenyltrisilan konnte dabei nicht isoliert werden ⁹.

Eine weitere Möglichkeit, Hexaphenyldisilan darzustellen, besteht in der Umsetzung von Triphenylsilylkalium Ph_3SiK mit Triphenylsilylbromid Ph_3SiBr_3 wobei Ausbeuten bis 96% erzielt wurden ⁶⁵ (vgl. auch S. 46).

2. Eigenschaften des Hexaphenyldisilans

Das Hexaphenyldisilan reagiert mit fein verteiltem Natrium in siedendem Xylol oder bei tagelangem Kochen in Dioxan nicht. Ebenso bleibt 40proz. Natriumamalgam bei Raumtemperatur in Äther ohne Einwirkung ⁶⁵. Die Verbindung reagiert aber mit Na/K-Legierung in Äther, mit Cs in Äther und Rb in n-Butyläther ⁶⁴ unter Bildung der entsprechenden in den verwendeten Lösungsmitteln mit dunkelbrauner Farbe suspendierten Triphenylsilylalkali-Verbindungen Ph_3SiM (M = Alkalimetall). Mit Magnesium tritt keine Reaktion ein ⁶⁴. Suspensionen von Ph_3SiK geben mit Wasser Triphenylsilanol Ph_3SiOH .

Hexaphenyldisilan ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auch in der Wärme sehr schwer löslich. Am besten löst es sich noch in siedendem Xylol, aus dem es in dünnen Prismen auskristallisiert (Schmp. = $361\text{-}362^\circ\text{C}$ ⁴³). H. Gilman und T.C. Wu ⁶⁴ erhielten Hexaphenyldisilan-Kristalle aus Lösungen in Tributylphosphat mit einem Schmelzpunkt von $368\text{-}370^\circ\text{C}$.

⁶⁴ H. Gilman und T.C. Wu, J.org.Chem. 18, 753 (1953).

⁶⁵ H. Gilman und T.C. Wu, J.Am.Chem.Soc. 73, 4031 (1951).

C. Beschreibung der Versuche

I. Allgemeines

1. Apparatur

Die Reinigung der flüchtigen Ausgangsstoffe, sowie ihre sauerstofffreie Umsetzung und Aufarbeitung wurde in einer Hochvakuumapparatur (HV-Apparatur), deren Schaltschema im umstehenden Bild skizziert ist, durchgeführt.

Die ganze Anlage lässt sich in einen Grobfractionierteil und den eigentlichen "Stockteil" aufgliedern.

Im Grobfractionierteil sind die einzelnen Ausfrierfallen durch Schiff'sche Hähne miteinander verbunden.

In der Leitung des Stockteiles befindet sich u.a. ein Tensimeter zur Aufnahme von Dampfdruckkurven, sowie eine Anordnung, die eine isotherme Rückflussdestillation zum Zwecke der Feinfractionierung gestattet.

Die einzelnen Fraktionen gelangen über eine Stecher'sche Quecksilberfritte in einen zweiten Stockteil, der bis zu 10 Fraktionen aufnehmen kann.

Für besondere Zwecke wurden entsprechende Apparate an die HV-Apparatur angeschlossen. Sie werden bei den einzelnen Versuchen beschrieben.

Auf eine allgemeine Beschreibung der Arbeitsmethoden mit einer HV-Apparatur wird verzichtet und auf die einschlägige Literatur verwiesen ⁺⁾ .

2. Ausgangsstoffe

a) Chlorsilane

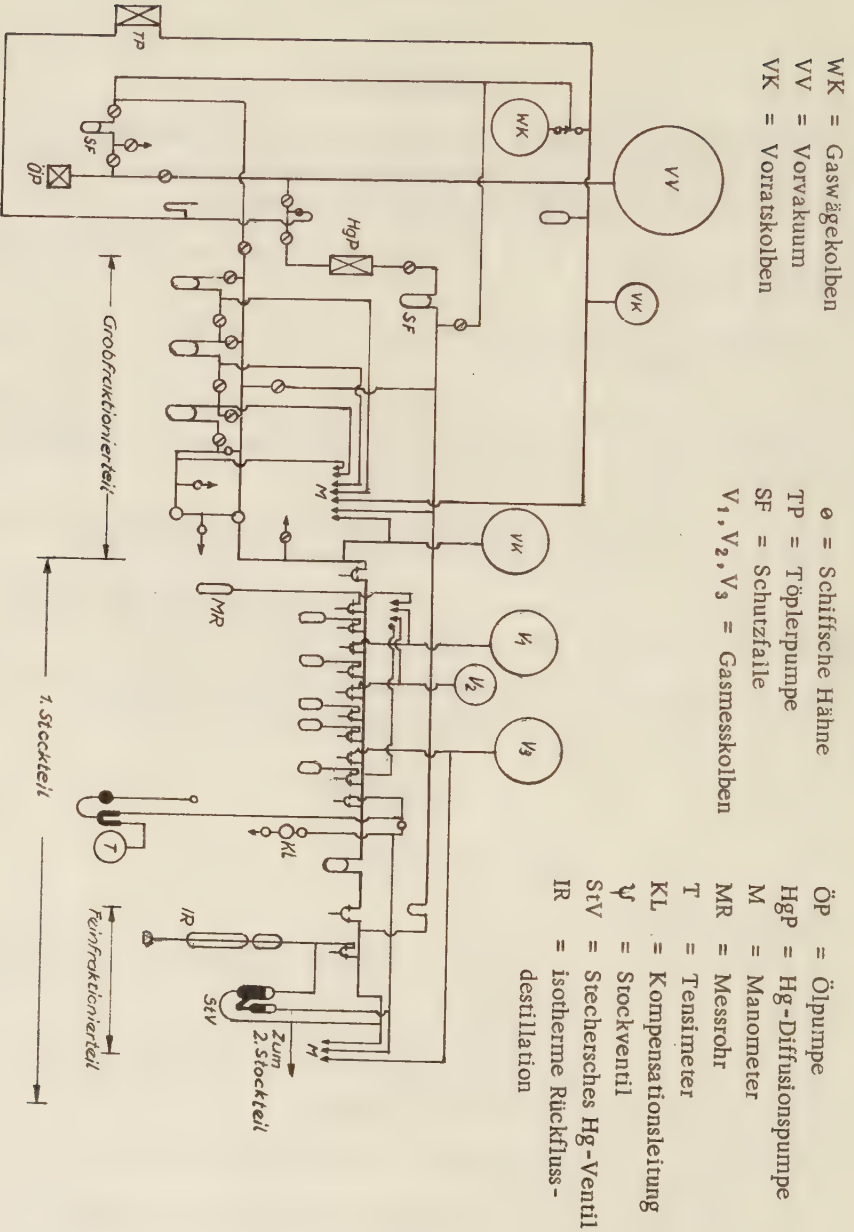
α) Methylchlorsilane.

Die verwendeten Methylchlorsilane wurden freundlicherweise von der Firma Wacker-Chemie GmbH, München, zur Verfügung gestellt.

Für quantitative Versuche wurden diese Chlorsilane (Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan ⁺⁺⁾) nach einer groben Destillation einer Feintrennung in der HV-Apparatur unterzogen.

⁺⁾ z.B. H. Lux, Anorganisch-chemische Experimentierkunst, Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig 1958.

⁺⁺⁾ Das techn. Trimethylchlorsilan enthält meist eine grössere Menge SiCl_4 , das wegen der nahe beieinander liegenden Siedepunkte durch Destillation nicht vollständig vom Me_3SiCl abzutrennen ist. SiCl_4 wurde deshalb mehrmals mit Pyridin ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert und das Trimethylchlorsilan aus dem Pyridinüberschuss herausdestilliert und dann der Feinfractionierung unterzogen.



Es wurde hierbei nur jene Fraktion verwendet, die während der isothermen Rückflussdestillation bei konstanter Dephlegmatortemperatur unter dem der reinen Substanz zugeordneten Druck übergang. Dieser Druck wurde für die jeweilige Dephlegmatortemperatur aus der entsprechenden Dampfdruckkurve ⁺) entnommen und an der Quecksilberfritte eingestellt.

Vor Ansetzen des Versuches wurde dieses so gewonnene Destillat noch auf Tensionskonstanz geprüft. Die 0°C-Tension der Anfangsmenge sollte sich um nicht mehr als 1-2 Torr von der 0°C-Tension der Destillationsendmenge unterscheiden.

Die physikalischen Daten der reinen Chlorsilane sind:

Verbindung	Sdp. °C	Fp. °C	d g/ml	0°C-Tension Torr
CH ₃ SiCl ₃ ⁺⁺)	+65.7	-77.8	1.269 (d ₄ ²⁵)	57
(CH ₃) ₂ SiCl ₂ ⁺⁺)	+70.0	-76.1	1.06 (d ₂₅ ²⁵)	40
(CH ₃) ₃ SiCl ⁺⁺)	+57.3	-57.1	0.854 (d ₂₇ ²⁷)	75
SiCl ₄ ⁺⁺⁺)	+57.6	-70.0	1.483 (d ₄ ²⁵)	74

Die Dampfdruckkurven der Chlorsilane finden sich auf S. 143.

β) Phenylchlorsilane

Die verwendeten Phenylchlorsilane (Diphenyldichlorsilan und Phenyltrichlorsilan) wurden freundlicherweise von der Firma "Farbenfabriken Bayer Leverkusen" zur Verfügung gestellt.

Zur Reinigung wurden diese Chlorsilane wegen ihrer hohen Siedepunkte bei vermindertem Druck über eine heizbare Kolonne destilliert. Die bei konstanter Temperatur übergehende Mittelfraktion (konstante Kolonnentemperatur und konstanter Druck vorausgesetzt) wurde hinsichtlich ihres Chlorgehaltes analysiert. Fraktionen mit höchstens ± 1,5% Differenz im Chlorgehalt, bezogen auf den theoretischen Wert, wurden zu den Versuchen verwendet.

⁺) Dampfdruckkurven s.S. 143.

⁺⁺) E.Rochow, Chemistry of the Silicons, 2. Auflage, S.177.

⁺⁺⁺) D.D.Hodgman, Handbuch der Chemie und Physik, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 36. Auflage, S. 586.

Die physikalischen Daten der reinen Chlorsilane sind:

Verbindung	Sdp. °C	d g/ml	0°C-Tension Torr
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ +)	201.5	1.325 ($d_4^{18,8}$)	unter 1 mm
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ +)	305.2	-	unter 1 mm
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ ++)	378	-	unter 1 mm

b) Lösungsmittel

Reinigung von Tetrahydrofuran: Das eingesetzte Tetrahydrofuran wurde nach einer von H. Böhme und W. Schürhoff +++)) angegebenen Methode von Oxydationsprodukten befreit und entwässert.

Zur Reinigung wurde 1 Liter THF des Handels mit 100 ml 1n Salzsäure versetzt und unter Rückfluss und Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes mehrere Stunden lang erhitzt. Dann wurden NaOH-Plätzchen zugegeben und 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach einem Tag wurde das THF abdestilliert und mit 10 g LiH 6 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das aufgesetzte Manometer keine Wasserstoffentwicklung mehr zeigte, wurde destilliert und das THF über Natriumdraht im Dunkeln aufbewahrt. Im so gereinigten THF behielt Natrium- und auch Kaliumdraht während mehrerer Tage seinen Glanz.

Auch die folgende Reinigungsmethode bewährte sich gut: 2 Liter THF wurden mit ca. 150 g FeSO_4 und ca. 150 g KOH einen Tag lang am Rückfluss gekocht und dann abdestilliert. Das Destillat wurde mit blankem Natriumdraht vorgetrocknet. Es wurde 1 Tag am Rückfluss gekocht und mehrmals frisches Natrium zugegeben. Dann wurde abdekantiert und Natrium eingepresst.

Nach einem weiteren halben Tag Rückflusskochen wurde das reine THF unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit in eine Vorlage mit ca. 20 g feingemahlenem LiH destilliert und vor Gebrauch jeweils aus der LiH-Suspension herausdestilliert.

+) E. Rochow, Chemistry of the Silicons, 2. Auflage, S. 179

++) E. Rochow und W. F. Gilliam, J. Am. Soc. 67, 1772 (1945).

+++)) H. Böhme und W. Schürhoff, Ber. 84, 41 (1951).

Die physikalischen Daten des reinen THF sind:

Verbindung	Sdp. °C	Fp. °C	d g/ml	0°C-Tension Torr
C ₄ H ₈ O	+66.07 +)	-108 ++)	0.888 ++)	51 +)

Die Dampfdruckkurve von THF findet sich auf S. 144.

c) Kondensationsmittel

Zur Kondensation der Chlorsilane wurde das im Handel erhältliche Lithium, Natrium oder Kalium unter Petroleum sorgfältig von Krusten befreit und durch eine feine Düse in den mit THF bis zur Hälfte angefüllten Reaktionskolben eingepresst.

Fein verteiltes, sogenanntes "kolloidales" Natrium wurde durch Erhitzen von blankem Natrium in frisch destillierten Xylol auf 100 bis 110°C und sofortiges, kräftiges Rühren erzeugt. Das in feinen, blanken Kügelchen erhaltene Metall wurde durch Abfiltrieren in einem geschlossenem Frittengefäß von der Hauptmenge des Suspensionsmittels befreit. Der Rest des Xylols wurde durch Nachwaschen mit THF beseitigt und dann das feinzerteilte Natrium wieder in THF suspendiert.

Zur Kondensation mit Magnesium wurden frisch hergestellte Magnesiumspäne verwendet.

d) Gewinnung sauerstofffreien Stickstoffs

Sauerstofffreier und trockener Stickstoff wurde aus "Lampenstickstoff" gewonnen ++).

Lampenstickstoff wurde über einen Blasenähler einem elektrisch beheizten Kupferturm zugeführt. Der sauerstofffreie, aber feuchte Gasstrom wurde weiter durch zwei Trockentürme geleitet. In dem ersten befanden sich übereinandergeschichtet Natronkalk und Calciumchlorid, im zweiten Phosphorpentoxyd und "Blaugel". Der reine Stickstoff trat dann in die HV-Apparatur ein.

+) H. Denk, Diplomarbeit, München 1958 S. 40.

++) L. Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der org. Chemie (1954), 1. Auflage.
S. 143.

+++) H. Lux, "Anorganisch-Chemische Experimentierkunst",
Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig 1958, S. 66.

3. Analytische Verfahren

a) Siliciumbestimmung

α) Abrauchmethode: Der Siliciumgehalt der festen Siliciumpolymeren wurde nach digerierendem Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure aus dem nach dem Glühen gravimetrisch bestimmten Siliciumdioxid berechnet.

Die feste siliciumhaltige Substanz wurde zu diesem Zweck in einem Platintiegel eingewogen und zunächst mit konz. Schwefelsäure unter leichtem Erhitzen behandelt.

An der Luft entzündbare Substanzen wurden unter Stickstoff aus einer Ampulle mit Abbrechspitze in einen mit konz. Schwefelsäure beschickten Platintiegel ausgewogen.

Hatte sich die Substanz durch Digerieren beim Erwärmen gelöst oder waren Zersetzungserscheinungen zu erkennen, wurde vorsichtig konz. Salpetersäure zutropft, bis die ganze Masse durchoxydiert war und ein reinweisses Aussehen erreicht hatte. Darauf wurde stärker erhitzt und schliesslich die konz. Schwefelsäure abgeraucht. Nach dem Glühen in einem Muffelofen bei ca. 1000°C wurde das SiO_2 ausgewogen.

β) Elementaranalyse: Obwohl die Abrauchmethode zur Siliciumbestimmung in Organosiliciumpolymeren vielfach gute Resultate zeigte, ist diese Bestimmungsmethode allein zur Identifizierung einer Substanz zu unsicher. Mitunter entstehen während des Abrauchens flüchtige Siliciumverbindungen, so dass der gefundene Siliciumwert zu niedrig ausfällt.

Es wurde deshalb versucht, in einer Art Halbnikroverbrennungsanalyse alle anwesenden Elemente quantitativ zu bestimmen. Die dazu nötige Apparatur, die eine Weiterentwicklung der in Versuch 2 benutzten Apparatur darstellt, wurde im Prinzip aus den Angaben von E. Rochow ⁺⁾ übernommen.

Der wesentliche Unterschied zur normalen Elementaranalyse von Kohlenwasserstoffen liegt in einer andersartigen Konstruktion und Füllung des Verbrennungsrohres.

Die Anordnung muss gestatten, neben der üblichen Bestimmung von Kohlenstoff als CO_2 und Wasserstoff als H_2O auch Silicium quantitativ als SiO_2 zu erfassen. Aus diesem Grunde wurde das Verbrennungsrohr einerseits soweit verkleinert, dass es mit einer empfindlichen Analysenwaage gut wägbar wurde, andererseits die Füllung so gewählt, dass bei einer Blindverbrennung das Gewicht des

⁺⁾ E. Rochow, Chemistry of the Silicons, 2. Auflage, S. 162.

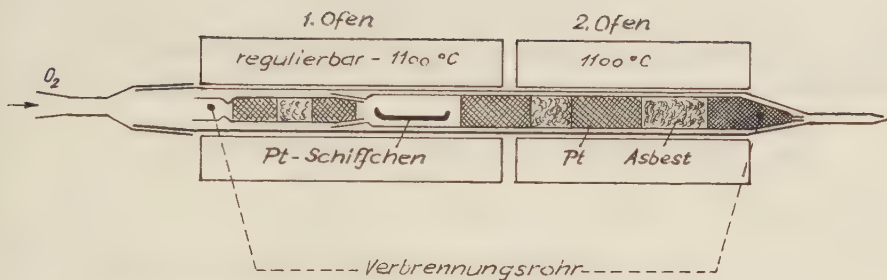


Abb. 8

Rohres konstant blieb. So konnte bei vollständiger Verbrennung der siliciumhaltigen Substanz Silicium als SiO_2 ausgewogen werden. Als eine gegen Sauerstoff und Verbrennungsgase indifferente Rohrfüllung, die ihr Gewicht während der Verbrennung nicht ändert, wurde Platin (ein engmaschiges zusammengerolltes Platinnetz) und gereinigter und geglühter Natronasbest verwendet. Die Füllung bezweckt die vollständige Oxydation der während der Verbrennung auftretenden flüchtigen Bestandteile und verhindert ihr vorzeitiges Austreten aus dem Verbrennungsrohr.

Die Verbrennungstemperatur wird von zwei Ringöfen erzeugt, von denen der rechte Ofen (siehe Abbildung) vor Beginn der Verbrennung auf $1000-1100^\circ\text{C}$ aufgeheizt wird, um auch flüchtige Anteile vollständig zu oxydieren. Der linke Ofen, in dessen Bereich sich die zu analysierende Substanz befindet, ist stufenlos regelbar, denn zur Vermeidung der Siliciumcarbidbildung ist eine langsame Verbrennung unterhalb des Flammpunktes der Substanz erforderlich. Aus diesem Grunde wird sehr langsam aufgeheizt. Erst nachdem die Probe zum grössten Teil verbrannt ist, wird noch einige Zeit auf 1000 bis 1100°C erhitzt. Verbrannt wird mit reinem, trockenem Sauerstoff. Die Dauer der Verbrennung beträgt $3-4$ Stunden.

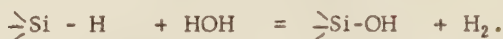
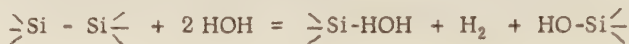
b) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung

Der Kohlen- und Wasserstoffgehalt der siliciumorganischen Verbindungen wurde, wie oben bereits erwähnt, durch langsames Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom bestimmt. Die dazu nötige Apparatur und Arbeitsanleitung ist aus dem vorigen Abschnitt ersichtlich. Dabei werden Wasserstoff und Kohlen-

stoff, wie in der Halbmikroverbrennungsanalyse üblich, durch Absorption im Calciumchlorid- bzw. Natronasbest-Rohr bestimmt.

c) H_A-Wert-Bestimmung

Unter H_A-Wert versteht man den durch Einwirkung von Alkalilösung auf Si-Si- bzw. Si-H-Bindungen entstehenden Wasserstoff:



Bei der hydrolytischen Spaltung einer Si-Si-Bindung, sowie einer Si-H-Bindung entsteht jeweils 1 Molekül H₂.

Der hierbei entstehende Wasserstoff wurde getöplert und seine Menge gasvolumetrisch bestimmt.

d) Chloridbestimmung

Hydrolysierbares Chlor wurde nach alkalischer Verseifung und anschliessender Neutralisation mit verd. Salpetersäure gegen Phenolphthalein durch Titration mit 1/10 n Silbernitratlösung nach Mohr bestimmt.

II. Vorversuche

In den Vorversuchen wurden Alkyl- bzw. Arylchlorsilane mit kleinen Stücken eines Alkali- oder Erdalkalimetalls als Kondensationsmittel, zum Teil in Anwesenheit eines Lösungsmittels, in Glasampullen eingeschmolzen, um den Reaktionsablauf über einen längeren Zeitraum hin gut beobachten zu können. Diese orientierenden Versuche wurden bei Zimmertemperatur und Normaldruck durchgeführt.

1. Kondensation von Methyltrichlorsilan

Vorversuch 1

Kondensation von Methyltrichlorsilan mit Magnesium

- a) mit Magnesium allein: Selbst nach 7monatiger Einwirkung von Magnesiumspänen auf Methyltrichlorsilan war keine Reaktion zu erkennen. Die Späne blieben vollkommen blank.
- b) mit Magnesium in Ätherlösung: Zunächst war auch hier keine Reaktion feststellbar. Nach ca. 2 Monaten waren die Magnesiumspäne schwach gelblich angelaufen. Nach weiteren 2 Monaten wurden sie grau unter gleichzeitiger Abscheidung eines sehr geringen, farblosen Belages, der sich im Verlaufe von mehreren Monaten nicht mehr wesentlich vermehrte.
- c) mit Magnesium in THF-Lösung: Nach 2 Monaten hatten zwar die Magnesiumspäne ihren metallischen Glanz verloren und sich grau gefärbt, sonst aber war keine Reaktion erkennbar.

V Versuchsergebnis: Methyltrichlorsilan reagiert mit Magnesium nicht unter Bildung von Magnesiumchlorid und Subverbindungen des Siliciums.

Auch bei Anwesenheit von Äther als Lösungsmittel wurde kein Erfolg erzielt. Wenn überhaupt eine Reaktion im gewünschten Sinne eintritt, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, dass mit nennenswerten Ausbeuten nicht gerechnet werden kann. Selbst Tetrahydrofuran als stark polares Lösungsmittel ist ohne Einfluss auf die Umsetzung von Methyltrichlorsilan mit Magnesium.

Vorversuch 2

Kondensation von Methyltrichlorsilan mit Natrium

- a) mit Natrium allein: Die blanke Oberfläche des Natriums hatte sich nach ca. 2 Monaten vollständig in einen grauen Belag verwandelt. Im weiteren Verlaufe konnten sehr geringe, weisse Abscheidungen beobachtet werden. Nach ca. insgesamt 7 Monaten hatte sich die Oberfläche des Natriums nach blau-grau verfärbt. Ein sichtlicher Zerfall des Metalls war nicht eingetreten.

- b) mit Natrium in Ätherlösung: Tagelang blieb die Natriumoberfläche blank, dann zeigten sich ganz vereinzelt blaue Punkte, die sich im Laufe eines Monats zu blau gefärbten Auswüchsen vergrösserten, die nun im Laufe von wenigen Tagen stark anwuchsen und unter Braunfärbung abfielen. Nach weiteren 20 Tagen war das Natriumstück fast vollständig zerfallen. Es hatte sich eine dunkelbraune, feinkörnige Masse gebildet, in der man hellere und dunklere Körnchen unterscheiden konnte. Einen Monat später war die ganze Substanz einheitlich ockerfarben. Der Inhalt der Ampulle war fest. Offenbar wurde der gesamte Äther vom Reaktionsprodukt aufgesaugt. Weitere Veränderungen traten nun nicht mehr ein, was auf das Ende der Reaktion schliessen liess.
- c) mit Natrium in THF-Lösung: Nach kurzer Zeit färbte sich die Oberfläche des Natriums blau. Die anfangs punktförmigen, blauen Auswüchse wurden grösser und fielen schliesslich als blauer Niederschlag ab. Innerhalb von 14 Tagen war das Natrium vollständig zerfallen, die blaue Masse hatte sich nach olivgrün verfärbt. Kleine tiefblaue Körnchen waren noch zu erkennen.

V Versuchsergebnis: Die zu erwartende, mehr oder weniger heftige Reaktion von Methyltrichlorsilan mit blankem Natrium blieb vollständig aus. Mit der Belegung der Metalloberfläche scheint jede weitere Reaktionsmöglichkeit genommen zu sein.

Bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel tritt langsame Reaktion des Methyltrichlorsilans mit metallischem Natrium ein, die unter Normalbedingungen (Zimmertemperatur und Normaldruck) nach ca. 2 Monaten beendet ist. Als Reaktionsprodukt erscheint eine ockerfarbene, feinkörnige Substanz.

Die Reaktion von Methyltrichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung beginnt sofort. Im Gegensatz zur Reaktion mit Äther ist hier das Reaktionsprodukt olivgrün gefärbt.

Vorversuch 3

Kondensation von Methyltrichlorsilan mit Lithium

- a) mit Lithium allein: Die blanke Oberfläche des Lithiums färbte sich langsam schwarz. An den Kanten bildete sich allmählich ein weisser Belag. Ein sichtbares Reaktionsprodukt war selbst nach einigen Monaten nicht entstanden.
- b) mit Lithium in Ätherlösung: Auch hier hatte sich die Oberfläche des Lithiums nach einiger Zeit schwarz gefärbt. Vom Eintreten einer weiteren Reaktion war auch nach einigen Monaten noch nichts zu erkennen.
- c) mit Lithium in THF-Lösung: Sofort nach der Zugabe von THF bildete sich auf der Lithiumoberfläche ein schöner, leuchtend gelber Belag. Der Überzug liess sich nach ca. 1½ Minuten durch leichtes Klopfen wieder ablösen und der Vorgang spielte sich von neuem ab. Nach einem Monat hatte sich das Lithium voll-

ständig zersetzt. Es war eine goldgelbe, breiige Masse entstanden. Nach weiteren 14 Tagen hatte sich über der gelben Substanz eine dunkelbraun gefärbte THF-Lösung gebildet. Die Farbe des Festkörpers hatte sich nach blassgelb verändert.

V Versuchsergebnis: Metallisches Lithium allein reagiert mit Methyltrichlorsilan nicht unter Bildung von Lithiumchlorid und Subverbindungen des Siliciums.

Auch in Anwesenheit von Äther tritt selbst nach langer Einwirkungsdauer keine Reaktion ein.

In THF-Lösung dagegen reagiert Methyltrichlorsilan mit Lithium augenblicklich unter Abscheidung einer gelben Substanz. Bemerkenswert ist, dass offenbar im THF eine gefärbte Substanz gelöst ist.

Vorversuch 4

Kondensation von Methyltrichlorsilan mit Kalium

- a) mit Kalium allein: Nach einigen Tagen hatte sich die Oberfläche des Kaliums blau gefärbt. Weiter ist die Reaktion auch nach 6 Monaten noch nicht fortgeschritten.
- b) mit Kalium in Ätherlösung: Nach einigen Tagen hatte sich das Kalium mit einem blauen Überzug bedeckt. Im Laufe eines Monats war das Kaliumstück fast vollständig unter Bildung einer gelbbraunen, inhomogenen Masse zerfallen, die sich im Zeitraum von weiteren zwei Monaten in eine homogene ockerfarbene Substanz umgewandelt hatte.
- c) mit Kalium in THF-Lösung: Beim Zugeben von THF trat sofort Reaktion unter Wärmeentwicklung ein. Dabei schied sich eine gelbbraune Masse ab. Nach 3 bis 4 Tagen war das Kalium vollständig zersetzt. Neben der ockerfarbenen Substanz waren noch tiefblaue Körnchen zu erkennen.

Versuchsergebnis: Ebenso wenig wie Natrium reagiert Kalium allein mit Methyltrichlorsilan. Sobald die Oberfläche mit einer äusserst dünnen Reaktionsschicht bedeckt ist, ist anscheinend die Möglichkeit zur weiteren Umsetzung nicht mehr gegeben.

In ätherischer Lösung reagiert Methyltrichlorsilan mit Kalium langsam unter Bildung einer ockerfarbenen Substanz. Nach ca. 3 Monaten scheint die Reaktion unter diesen milden Reaktionsbedingungen beendet zu sein.

Mit THF als Lösungsmittel reagiert Methyltrichlorsilan mit metallischem Kalium sofort unter fühlbarer Abgabe von Bildungswärme. Die Reaktion ist nach wenigen Tagen beendet. Das Reaktionsprodukt ist ockerfarben.

Vorversuch 5

Kondensation von Methyltrichlorsilan mit Natrium in Pyridinlösung

Das Natrium färbte sich nach einiger Zeit dunkel. Die Pyridinlösung war braun gefärbt. In ihr waren geringe Mengen einer dunkelbraunen Substanz suspendiert, deren Farbe sich im Laufe eines weiteren Monats nach schwarzbraun vertiefte. Zum Teil schied sich die Substanz an der inneren Glaswand ab.

V Versuchsergebnis: Die Reaktion von Methyltrichlorsilan mit Natrium in Pyridinlösung verlief negativ. Der geringfügige Zerfall des Natriums lässt eine hinreichende Reaktionsgeschwindigkeit unwahrscheinlich erscheinen.

Vorversuch 6

Kondensation von Methyltrichlorsilan mit feinverteiltem Kalium in THF-Lösung

Nach kurzer Zeit hatte sich die Suspension tiefblau gefärbt. Das Kalium hatte sich fast vollständig umgesetzt. Nach einem weiteren Monat war die blaue Farbe wieder verschwunden und der Rückstand ockergefärbt.

V Versuchsergebnis: Ein wesentlicher Unterschied bei der Verwendung von Kalium in grösseren Stücken oder Kaliumsuspension besteht nicht, doch wird im Grossansatz suspendiertes Kalium wegen der grösseren metallischen Oberfläche heftiger reagieren.

2. Kondensation von Dimethyldichlorsilan

Vorversuch 7

Kondensation von Dimethyldichlorsilan mit Magnesium

- a) mit Magnesium allein: Selbst nach monatelangem Einwirken von Magnesiumspänen auf Dimethyldichlorsilan blieben die Späne vollkommen blank.
- b) mit Magnesium in Ätherlösung: Die Magnesiumspäne hatten sich auch bei Anwesenheit von Äther als Lösungsmittel nicht verändert.
- c) mit Magnesium in THF-Lösung: Die Magnesiumoberfläche hatte etwas an metallischem Glanz verloren, eine Reaktion war aber nicht eingetreten.

V Versuchsergebnis: Dimethyldichlorsilan reagiert weder mit Magnesium allein noch im Zusammenwirken mit Lösungsmitteln.

Vorversuch 8

Kondensation von Dimethyldichlorsilan mit Natrium

- a) mit Natrium allein: Zunächst war keine Reaktion erkennbar. Im Verlaufe eines Monats hatte sich das Natriumstückchen mit einer tiefschwarzen Kruste überzogen, die sich langsam abzulösen begann.
- b) mit Natrium in Ätherlösung: Die Natriumoberfläche färbte sich blaugrau, wobei sich langsam ein heller Niederschlag bildete. Nach ca. 1 Monat war fast die gesamte Natriummenge in eine blaue, körnige Masse zerfallen.
- c) mit Natrium in THF-Lösung: Das Natrium hatte sich an der Oberfläche zunächst blau gefärbt und zerfiel dann vollständig zu einer tiefblauen, groben Masse.

V Versuchsergebnis: Während Dimethyldichlorsilan mit Natrium allein nur sehr langsam - innerhalb einiger Monate - durchreagiert, scheint bei Anwesenheit von Äther die Reaktion in ca. 3 bis 4 Wochen beendet zu sein. Mit THF ist bei Verwendung von groben Natriumstücken die Reaktion nach etwa 14 Tagen vollständig.

Vorversuch 9

Kondensation von Dimethyldichlorsilan mit Kalium

- a) mit Kalium allein: Schon nach kurzer Zeit färbte sich das Kalium tiefblau und zerfiel innerhalb einiger Tage vollständig. Neben den entstandenen blauen Körnchen war eine weisse Masse erkennbar.
- b) mit Kalium in Ätherlösung: Das Kalium färbte sich nach einigen Stunden blau. Innerhalb von zwei Tagen war es vollständig zu einer blauen, gallertigen Masse zerfallen, die sich innerhalb einiger Wochen wieder langsam entfärbte.
- c) mit Kalium in THF-Lösung: Nach wenigen Stunden hatte sich das Kalium blau gefärbt. Nach weiteren 24 Stunden war es vollständig zerfallen. Im Verlaufe eines Monats war die Blaufärbung wieder verschwunden. Es hatte sich eine gallertige, farblose Masse gebildet.

Versuchsergebnis: Dimethyldichlorsilan reagiert bereits mit Kalium allein mit hinreichender Geschwindigkeit. Innerhalb weniger Tage ist die Reaktion vollständig abgelaufen.

In Lösung ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch weiter erhöht, so dass z.B. bei Verwendung von THF als Lösungsmittel eine vollständige Umsetzung in 24 Stunden erreicht ist.

3. Kondensation von Trimethylchlorsilan

Vorversuch 10

Kondensation von Trimethylchlorsilan mit Magnesium

- a) mit Magnesium allein: Die Magnesiumspäne hatten sich lediglich mit einem grauen Belag überzogen. Eine Reaktion war auch nach einigen Monaten nicht eingetreten.
- b) mit Magnesium in Ätherlösung: Auch in Ätherlösung war keine Reaktion erkennbar. Die Magnesiumspäne hatten sich nicht verändert.
- c) mit Magnesium in THF-Lösung: Selbst mit THF als Lösungsmittel konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

Versuchsergebnisse: Aus Trimethylchlorsilan lässt sich das Chlor weder mit Magnesium allein noch in Äther- oder THF-Lösung vom Silicium ablösen. Hexamethyldisilan entsteht nicht.

Vorversuch 11

Kondensation von Trimethylchlorsilan mit Natrium

- a) mit Natrium allein: Das Natrium hatte sich nach einigen Wochen violettblau gefärbt. Der Zerfall schritt nur langsam fort.
- b) mit Natrium in Ätherlösung: Die Oberfläche des Natriums hatte sich lediglich graublau gefärbt. Eine Reaktion war nicht eingetreten.
- c) mit Natrium in THF-Lösung: Auch hier hatte sich das Natrium mit einer blauen Kruste bedeckt. Es zerfiel nur sehr langsam.

Versuchsergebnis: Trimethylchlorsilan verhält sich gegen metallisches Natrium ziemlich passiv. Auch bei Anwesenheit von Lösungsmitteln wie Äther oder THF tritt keine nennenswerte Reaktion ein.

Vorversuch 12

Kondensation von Trimethylchlorsilan mit Kalium

- a) mit Kalium allein: Das Kalium färbte sich bald blau und zerfiel innerhalb eines Monats vollständig unter Bildung eines tief dunkelblauen Pulvers.
- b) mit Kalium in Ätherlösung: Die Kaliumoberfläche hatte sich mit einer weissen Schicht überzogen. Darunter zeigte sich eine blaugefärbte Zone. Das Kaliumstück liess aber keine Tendenz zum Zerfall erkennen. Die Reaktion hatte nur an der Oberfläche stattgefunden.
- c) mit Kalium in THF-Lösung: Das Kalium war nach einigen Wochen vollständig zerfallen. Es hatte sich eine tiefblaue, körnige Masse gebildet.

Versuchsergebnis: Trimethylchlorsilan reagiert mit metallischem Kalium am besten ohne Lösungsmittel. In Ätherlösung scheint die Reaktion mit der Besetzung der Kaliumoberfläche abgeschlossen zu sein. In THF-Lösung dagegen schreitet die Reaktion bis zum vollständigen Zerfall weiter.

4. Kondensation von Phenyltrichlorsilan

Vorversuch 13

Kondensation von Phenyltrichlorsilan mit Magnesium

- a) mit Magnesium allein: Auch nach 8 Wochen waren die Magnesiumspäne noch vollkommen blank. Vom Eintritt einer Reaktion war nichts zu erkennen,
- b) mit Magnesium in Ätherlösung: Die Magnesiumspäne hatten sich nach 2 Monaten zwar grau beschlagen, eine weitere Reaktion war aber nicht eingetreten.
- c) mit Magnesium in THF-Lösung: Bereits nach einigen Stunden hatte sich die Magnesiumoberfläche dunkel gefärbt. Unter Wärmeentwicklung schritt dann die Reaktion schnell voran, wobei sich eine goldgelbe THF-Lösung bildete. Nach 24 Stunden war der grösste Teil des Magnesiums zerfallen.

Versuchsergebnis: Während sich mit Magnesium allein oder in Ätherlösung keine Reaktion zu erkennen gibt, reagiert Phenyltrichlorsilan bei Anwesenheit von THF sofort unter Bildung von Magnesiumchlorid und Polysilin.

Vorversuch 14

Kondensation von Phenyltrichlorsilan mit Lithium

- a) mit Lithium allein: Das Lithium hatte sich mit einer schwarzen Schicht bedeckt. Eine weitere Reaktion war auch nach zwei Monaten noch nicht eingetreten.
- b) mit Lithium in Ätherlösung: Das Lithium hatte sich mit einem grauschwarzen Belag überzogen. Reaktion war keine zu erkennen.
- c) mit Lithium in THF-Lösung: Die Lithiumoberfläche färbte sich sofort goldgelb. Die Schicht löste sich unter Bildung einer gelben Lösung zum Teil auf. Innerhalb eines Monats hatte sich das Lithiumstück weiter unter Abscheidung einer feinkörnigen, zitronengelben Substanz zersetzt. Über dem gelben Niederschlag hatte sich eine klare, orangegelbgefärbte, gesättigte THF-Lösung gebildet, deren Farbe sich nach längerer Zeit bis nach Rotbraun vertiefte.

Versuchsergebnis: Sowohl mit Lithium allein, wie auch mit Lithium in Ätherlösung reagiert Phenyltrichlorsilan nicht. Dagegen tritt sofort Reaktion bei Anwesenheit von THF ein. Dabei entsteht offenbar ein zum Teil in THF mit orangener Farbe lösliches Produkt.

Vorversuch 15

Kondensation von Phenyltrichlorsilan mit Natrium

- a) mit Natrium allein: Das Natrium hatte sich auch nach langer Einwirkungsdauer auf Phenyltrichlorsilan nicht verändert. Es war also keine Reaktion eingetreten.
- b) mit Natrium in Ätherlösung: Wochenlang hatte sich das Natrium kaum verändert. Dann traten Zerfallserscheinungen an der Oberfläche auf, die sich schliesslich verstärkten, wobei die Oberfläche eine grünblaue Farbe annahm. Es war eine gelbe Ätherlösung entstanden. An der Glaswand hatte sich ein gelber Belag abgeschieden.
- c) mit Natrium in THF-Lösung: Innerhalb von 24 Stunden hatte sich das Natriumstück vollständig zersetzt. Es hatte sich eine goldgelbe THF-Lösung und eine gallertige, goldgelbe Masse gebildet.

V Versuchsergebnis: Phenyltrichlorsilan reagiert mit Natrium allein nicht. Mit Äther scheint langsam eine Reaktion im gewünschten Sinne einzutreten. Bei Anwesenheit von THF ist die Reaktion innerhalb von 24 Stunden vollständig. Ein Teil des goldgelben Reaktionsproduktes ist in Äther oder THF mit goldgelber Farbe löslich.

Vorversuch 16

Kondensation von Phenyltrichlorsilan mit Kalium

- a) mit Kalium allein: Innerhalb von 24 Stunden hatte sich die Kaliumoberfläche tiefblau gefärbt. Weitere Veränderungen traten selbst nach 3 Monaten noch nicht ein.
- b) mit Kalium in Ätherlösung: Nach anfänglicher Blaufärbung und teilweisem Zerfall des Kaliums blieb die Reaktion stehen.
- c) mit Kalium in THF-Lösung: Die Oberfläche des Kaliums hatte sich im Verlaufe einiger Tage tiefblau gefärbt. Nach ca. 2 Monaten hatte sich das Kalium an den Kanten mit einem weissen Überzug bedeckt. Ein Zerfall des Metalls trat nicht ein.

V Versuchsergebnis: Im Gegensatz zur Reaktion mit Natrium scheint Phenyltrichlorsilan weder mit Kalium allein noch mit Kalium in Äther oder THF-Lösung unter den angewandten Reaktionsbedingungen zu reagieren. Das Kalium hat sich nicht weiter zersetzt.

5. Kondensation von Diphenyldichlorsilan

Vorversuch 17

Kondensation von Diphenyldichlorsilan mit Magnesium

- a) mit Magnesium allein: Die Magnesiumspäne waren auch nach 3 Monaten noch blank und zeigten, dass keine Reaktion eingetreten war.
- b) mit Magnesium in Ätherlösung: Ausser, dass die Magnesiumspäne ihren metallischen Glanz verloren hatten, war keine weitere Reaktion zu erkennen.
- c) mit Magnesium in THF-Lösung: Auch mit THF war nach 3 Monaten noch kein Umsatz eingetreten.

Versuchsergebnis: Diphenyldichlorsilan reagiert weder mit Magnesium allein, noch in Anwesenheit von Äther oder THF als Lösungsmittel.

Vorversuch 18:

Kondensation von Diphenyldichlorsilan mit Lithium

- a) mit Lithium allein: Das Lithium hatte sich dunkelgrau gefärbt. Es war eine gelbbraune Lösung entstanden. Niederschlag aber hatte sich keiner gebildet. Nach einigen Monaten hatte sich die Lösung nach Goldgelb verfärbt. Nennenswerte Mengen des Lithiums hatten sich aber nicht umgesetzt.
- b) mit Lithium in Ätherlösung: Die Oberfläche des Metalls hatte sich mit einer dünnen, ockerfarbenen Schicht überzogen, die sich teilweise ablöste. Die Lösung war leicht gelb gefärbt.
- c) mit Lithium in THF-Lösung: Das Lithium hatte sich nach einigen Tagen fast vollständig zersetzt unter Bildung eines schmutzig braungrauen Niederschlages, der zum Teil mit goldgelber Farbe in Lösung ging. Nach längerer Zeit war der Niederschlag in eine grauweisse Masse übergegangen.

Versuchsergebnis: Diphenyldichlorsilan reagiert mit Lithium allein bzw. mit Lithium in Ätherlösung nicht oder nicht nennenswert. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel tritt dagegen eine Umsetzung ein, die auf die Bildung, von in THF löslichen Siliciumsubverbindungen schliessen lässt.

Vorversuch 19

Kondensation von Diphenyldichlorsilan mit Natrium

- a) mit Natrium allein: Ausser einer Graufärbung der Natriumoberfläche hatte keine Reaktion stattgefunden.
- b) mit Natrium in Ätherlösung: Erst nach einigen Wochen begann das Natrium auf Diphenyldichlorsilan einzuwirken. Es bildeten sich unter dem Äther zwei

festen Schichten, von denen eine blaugefärbt und mit weissen Körnchen durchsetzt war; darüber befand sich eine farblose Schicht. Die Ätherlösung hatte eine gelbe Farbe angenommen. Das Natrium war nach ca. $1\frac{1}{2}$ Monaten zum grössten Teil zerfallen.

- c) mit Natrium in THF-Lösung: Ein Grossteil des Natriums hatte sich im Laufe eines Monats unter Ausscheidung eines graphitfarbigen Niederschlages zersetzt. Nach einem weiteren Monat war alles Natrium zerfallen. Die graphitfarbige Suspension in THF enthielt kristallisch glitzernde Bestandteile. Unter dem Mikroskop waren sehr feine, farblose Kristallnadeln zu erkennen. Die THF-Lösung war dunkelbraun gefärbt.

V Versuchsergebnis: Während Diphenyldichlorsilan mit Natrium allein nicht reagiert, entsteht in Ätherlösung ein weisses bzw. farbloses Produkt. Die Ätherlösung enthält gelbgefärbte Bestandteile. Im Gegensatz dazu bildet sich in THF-Lösung ein graphitfarbiger Niederschlag, der zum Teil aus feinen, farblosen Kristallnadeln besteht. Die überstehende THF-Lösung ist dunkelbraun.

Vorversuch 20

Kondensation von Diphenyldichlorsilan mit Kalium

- a) mit Kalium allein: Zunächst färbte sich die Kaliumoberfläche hellblau. Die Farbe vertiefte sich im Laufe mehrerer Wochen nach Dunkelblau. Ein weiteres Fortschreiten der Reaktion war nicht zu erkennen.
- b) mit Kalium in Ätherlösung: Auch hier bildete sich zuerst ein blauer Überzug auf dem Kalium. Nach ca. 1 Monat hatte sich dieser Belag in eine dicke, goldgelbe Kruste verwandelt. Sonst konnte keine Veränderung festgestellt werden.
- c) mit Kalium in THF-Lösung: Das Kalium färbte sich nach einiger Zeit blau und zerfiel dann unter Ausscheidung einer farblosen, gallertigen Masse. Die THF-Lösung war leicht gelbgrün gefärbt. Nach etwa 1 Monat war die blaue Farbe wieder vollkommen verschwunden.

V Versuchsergebnis: Ausser Veränderungen an der Metalloberfläche hatte Diphenyldichlorsilan weder mit Kalium allein noch in Ätherlösung reagiert. In THF-Lösung entstand mit Kalium im Gegensatz zur Reaktion mit Natrium an Stelle des graphitfarbigen Niederschlages eine farblose, gallertige Masse.

III. Kondensation von Methyltrichlorsilan

Die Kondensation von Methyltrichlorsilan war Thema der Diplomarbeit. Auf eine Wiedergabe der Versuche zur Darstellung, zur Identifizierung, zu den Eigenschaften und Reaktionen des dabei gebildeten Polymethylsilins $(\text{MeSi})_x$ wird deshalb an dieser Stelle verzichtet. Um aber den Zusammenhang mit den hier beschriebenen, analogen Kondensationen zu wahren, wurden die Ergebnisse jener Versuche im Teil B II, S. 20 ff. dieser Arbeit nochmals zusammenfassend aufgeführt.

IV. Kondensation von Dimethyldichlorsilan

Versuch 1

Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung

Aus den Erkenntnissen zahlreicher Vorversuche wurde folgende Umsetzungsmethode entwickelt. Auf diese (bzw. wenig abgewandelte) Weise wurden mehrere Ansätze aufgearbeitet.

Apparatur: Der Versuch wurde an der Hochvakuumapparatur durchgeführt. Waschapparatur (s. Abb. 9), Magnetrührer.

Durchführung: In einen 100 ml Rundkolben wurden 38,4 g besonders gereinigtes THF ⁺⁾ eingewogen. Dann wurden unter Stickstoffatmosphäre 3,86 g (168,2 mMol) Natrium in Drahtform eingepresst, der Kolben an die Hochvakuumapparatur angeschlossen, das THF mit flüssigem Stickstoff eingefroren und der Kolben evakuiert. Nun wurde im Hochvakuum ein Überschuss an frischdestilliertem Dimethyldichlorsilan ⁺⁺⁾ , 11,74 g (90,9 mMol), aufkondensiert und das Reaktionsgemisch aufgetaut. Durch Kontrolle des Druckes im Reaktionsgefäß wurde die exotherme Reaktion überwacht und, soweit es nötig war, durch Kühlen gemässigt. Die Oberfläche des Natriums färbte sich langsam tiefblau. Durch Rühren mit einem Magnetrührer wurde der Zerfall des Natriumdrahts unter Bildung eines blauen Niederschlages beschleunigt. Das Lösungsmittel und der Überschuss an Dimethyldichlorsilan wurden in der Hochvakuumapparatur vollständig abgezogen und das trockene Reaktionsprodukt in der nachstehend skizzierten Waschapparatur vom entstandenen Natriumchlorid befreit. Das Waschen mit Wasser wurde unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sofort nach dem Benetzen mit Wasser verschwand die blaue Farbe und das Reaktionsprodukt erschien als weisse Masse. Wasserstoffgas entwickelte

⁺⁾ Reinigung von THF siehe S. 66.

⁺⁺⁾ Reinigung von Dimethyldichlorsilan siehe S. 63.

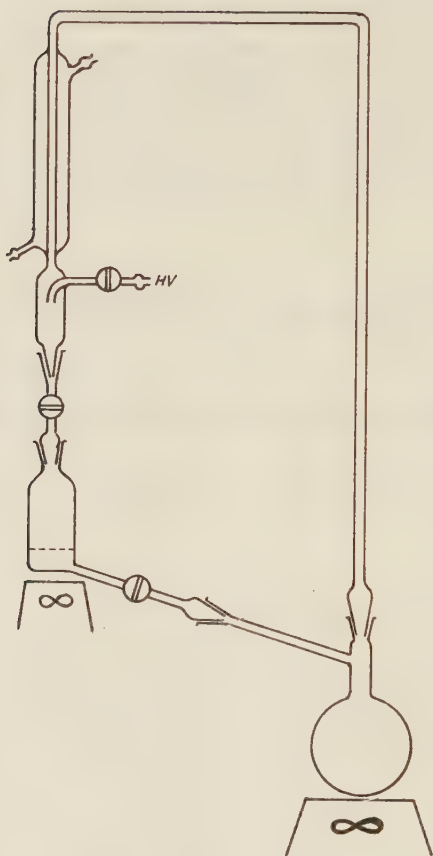


Abb. 9

sich hierbei nicht. Metallisches Natrium war somit keines mehr vorhanden ⁺).

-
- +) Hat sich infolge nicht ausreichender Reaktionszeit nicht alles Alkalimetall umgesetzt oder würde von vornherein ein Überschuss an Alkalimetall verwendet, so lässt es sich mit Eisessig leicht zerstören. Am besten lässt man zu diesem Zweck eine Lösung von Eisessig in Äther (ca. 1 : 10) längere Zeit unter Rühren auf das Produkt einwirken und wäscht dann nach beendeter Wasserstoffentwicklung das entstandene Natriumacetat zusammen mit dem Natriumchlorid mit Wasser heraus.

Das Waschwasser zeigte nur sehr geringe Acidität, die wahrscheinlich von der Hydrolyse noch vorhandener Si-Cl-Bindungen herrührte, aber im Vergleich zur eingesetzten Chlorsilanmenge nicht ins Gewicht fiel, da mit 3-4 Tropfen einer 1/10n NaOH-Lösung das gesamte Waschwasser bereits neutralisiert war.

Um das gebildete Natriumchlorid quantitativ aus dem Reaktionsprodukt auswaschen zu können - die weisse Substanz wird von Wasser allein nur sehr schwer benetzt -, wurde das Produkt durch Rühren mit einem Magnetrührer zunächst in Äther aufgeschlämmt, dann Wasser zugegeben und die so erhaltene Suspension kräftig gerührt. Die natriumchloridhaltige Wasserschicht wurde von Zeit zu Zeit abgelassen und nach Destillation wieder zur Äthersuspension zurückgeführt. Die Waschapparatur war so konstruiert, dass eine begrenzte Wasser- bzw. Äthermenge ausreichte, um den Waschvorgang beliebig oft zu wiederholen. Auf diese Weise wurde ein maximaler Ausschluss von Luftsauerstoff erzielt.

Durch Probeentnahmen wurde die Vollständigkeit der Entfernung des Natriumchlorids festgestellt. Nach 8maligem Waschen zeigte die wässrige Schicht nach Zugabe von Silbernitratlösung nur noch Opaleszenz.

Durch den Äther wurde eine geringe Menge des weissen Reaktionsproduktes gelöst und gelangte so in die Waschflüssigkeit. Die Lösung reduzierte Silbernitrat zu schwarzem, metallischem Silber. In Wasser fiel wieder eine ölige, weisse Masse aus. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Das reine Hauptprodukt wurde am Hochvakuum vollkommen von Waschflüssigkeit befreit und erwies sich dann als eine wachsähnliche Substanz, die sich durch Erhitzen im Vakuum zusammenschmelzen liess. Nach dem Erkalten war die Masse fest und liess sich pulverisieren. Die Auswaage der so erhaltenen Substanz betrug 4.8 g (82.5 mMol), das sind 98% der theoretisch möglichen Menge von 84.1 mMol $(\text{Me}_2\text{Si})_x$.

Versuchsergebnis: Durch Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit metallischem Natrium in THF-Lösung lässt sich eine feste, in THF, Äther und Wasser unlösliche, wachsartige Substanz isolieren. Sie ist ausserordentlich hydrophob und schmilzt bei ca. 270°C zu einer klaren, hellen Flüssigkeit, die beim Erkalten rasch zu einer rein weissen, undurchsichtigen Masse erstarrt.

Daneben entsteht in geringer Menge eine in Äther lösliche Verbindung, die in Wasser wieder als schmieriges Produkt ausfällt und ebenfalls stark hydrophob ist.

Das Auftreten nur sehr geringer Mengen HCl im Waschwasser zeigt, dass das Kondensationsprodukt so gut wie keine hydrolysierbaren Si-Cl-Bindungen mehr enthält. Die bei dieser Reaktion auftretende Blaufärbung ist, wie weiter unten (Versuch 7) bewiesen werden wird, der Bildung von blauem Natriumchlorid zuzuschreiben.

Versuch 2

Verbrennungsanalyse der wachsartigen Substanz aus Versuch 1

Apparatur: Verbrennungsapparatur siehe Abb. 10, (s. unten).

Durchführung: Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde durch quantitative Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom durchgeführt. Einer etwaigen Explosionsneigung der Substanz wurde durch anfänglich sehr langsame Steigerung der Temperatur begegnet.

Die Verbrennung verläuft ähnlich einer normalen C-H-Halbmikro-Verbrennungsanalyse. Die Füllung des Schnabelverbrennungsrohres besteht jedoch lediglich aus einer etwa 10 cm langen Rolle aus Platindrahtnetz, die während der ganzen Verbrennung auf Rotglut gehalten wird, sowie einem etwa 5 cm langen, lockeren Pfropfen aus ausgeglühtem Asbest.

Um die luftempfindliche Substanz vor zu frühzeitiger Oxydation zu schützen, wurde sie unter Stickstoff in ein gewogenes Platinschiffchen eingefüllt und in einem ebenfalls mit Stickstoff gefüllten und gewogenen Rohr aus schwerschmelzbarem Glas zur Wägung gebracht. Röllchen aus Platindrahtnetz, die zu beiden Seiten des Platinschiffchens eingeführt waren, sollten bei der Verbrennung einerseits das entstehende Siliciumdioxid zurückhalten, andernteils die Verbrennung flüchtiger Bestandteile am Platinkontakt vervollständigen. In einem Zuge sollte durch diese Anordnung neben der Bestimmung von CO_2 und H_2O auch die von SiO_2 ermöglicht werden.

Verbrennungsapparatur

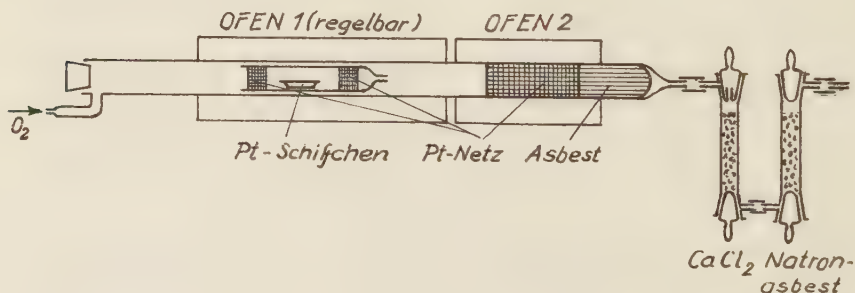


Abb. 10

Das Verbrennungsrohr wurde in einen regelbaren Verbrennungsofen geschoben und das Rohr mit dem Platinschiffchen eingeführt.

Der Verlauf der Verbrennung wurde so gesteuert, dass nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden mittlere Rotglut erreicht war, wobei dauernd ein langsamer Sauerstoffstrom durchgeleitet wurde. Die Temperatur wurde etwa noch 1 Stunde beibehalten. Nach kurzer Steigerung der Temperatur wurde dann die Verbrennung beendet und die Absorptionsgefässe ausgewogen. Der Rückstand im Platinschiffchen wurde ebenfalls zusammen mit dem Röhrchen zur Wägung gebracht.

Der Rückstand war rein weiss bis schwach hellgrau. Mit Flussäure liess er sich vollständig vertreiben, d.h. er bestand aus reinem Siliciumdioxid.

Ergebnis der Verbrennungsanalysen

Nr.	Einwaage mg	CO ₂ mg	H ₂ O mg	SiO ₂ mg	C %	H %	Si %
1.	25.4	38.6	23.5	20.1	41.47	10.35	36.97
2.	30.7	46.1	27.8	24.3	40.98	10.15	36.98
3.	28.1	42.8	25.3	20.4	41.56	10.08	33.92
Mittelwerte . .					41.33	10.19	35.96

Die für die Summenformel $(\text{MeSi})_x$ berechneten Prozentwerte sind für

C : 41.32%

H : 10.41%

Si: 48.27%

Versuchsergebnis: Die gute Übereinstimmung der durch die Analyse ermittelten Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff mit den berechneten Werten bildet einen gewichtigen Beweis dafür, dass das Produkt der Reaktion mit dem nach der Reaktionsgleichung erwarteten Polydimethylsilan $(\text{Me}_2\text{Si})_x$ identisch ist.

Die Abweichungen im Siliciumgehalt waren offensichtlich darauf zurückzuführen, dass bei den angewandten hohen Temperaturen Depolymerisierung des $(\text{Me}_2\text{Si})_x$ unter Bildung kleiner Bruchstücke oder auch von Ringen aus sechs Siliciumatomen $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ eintrat. Diese sind bei der Verbrennungstemperatur flüchtig und gelangen erst ausserhalb des zur Wägung gelangenden Röhrchens am Platinkontakt zur Verbrennung. Es zeigte sich in der Tat am Kontakt ein hauchdünner, gespinnartiger Überzug, der sich mit Flussäure entfernen liess. Dieses Siliciumdioxid wurde natürlich bei der Auswaage des Platinschiffchens nicht erfasst und erklärt die Differenz im Prozentgehalt an Si.

Um im weiteren Verlaufe der Untersuchungen auch das Siliciumdioxyd quantitativ erfassen zu können, wurde die auf Seite 68 f. beschriebene Verbrennungsapparatur aus Quarz mit eingeschliffenem wägbaren Verbrennungsrohr mit Platinkontakt geschaffen.

Versuch 3

Bestimmung des Siliciumgehaltes von Polydimethylsilen

Ausser durch Verbrennungsanalyse wurde auch versucht, Silicium durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure im Platintiegel zu bestimmen. Nach dem Abrauchen wurde noch 10 Min. im Glühofen auf 1000°C erhitzt. Das Silicium wurde als Siliciumdioxyd ausgewogen.

Siliciumanalyse

Verbindung	Einwaage mg Substanz	Auswaage mg SiO_2	Si %
$(\text{Me}_2\text{Si})_x$	89.4	89.8	46.9 gef. 48.27 ber.

Versuchsergebnis: Wenn auch die Differenz des gefundenen zum berechneten Siliciumwert -1.4% beträgt, so ist doch diese leicht auszuführende Methode für orientierende Siliciumbestimmungen brauchbar.

Versuch 4

Bestimmung des NaCl-Gehaltes im Gemisch $(\text{Me}_2\text{Si})_x + 2x \text{NaCl}$

Zur Bestimmung des Natriumchloridgehaltes im Gemisch $(\text{Me}_2\text{Si})_x + 2x \text{NaCl}$ wurde das in einem weiteren Ansatz erhaltene, vom Lösungsmittel, überschüssigen Dimethyldichlorsilan und nichtumgesetzten Natrium befreite, blaue Substanzgemisch eingewogen, auf eine Glasfritte gebracht und mit Wasser-Äther gründlich ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chloridreaktion mehr ergab.

Das Filtrat wurde im Vakuum von Äther befreit, in einen Messkolben übergeführt und mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Für jede Titration wurden 50 ml entnommen und mit 1/10 n Silbernitratlösung nach Mohr titriert.

Analysenwerte

Verbindung	Einwaage mg Substanz	Verbrauch an 1,10n AgNO ₃ ml	NaCl %
(Me ₂ Si) _x + 2x NaCl	406.9	9.23	66.3 gef.
	285.0	6.38	66.1 gef.
		Mittelwert	66.2 gef.
		"	66.79 ber.

Versuchsergebnis: Der Gehalt an Natriumchlorid (gef. = 66.2%) in dem nach der Reaktionsgleichung zu erwartenden Gemisch (Me₂Si)_x + 2x NaCl entspricht gut dem theoretischen Wert (ber. = 66.79% NaCl).

Versuch 5

Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Kalium in THF-Lösung

Die Kondensation von Dimethyldichlorsilan mit Kalium statt Natrium wurde in analoger Weise wie bei Versuch 1 durchgeführt.

Durchführung: An THF wurden eingesetzt 40.2 g. Die aufkondensierte Dimethyldichlorsilan-Menge $d_{25}^{25} = 1.06$ betrug 17.0 ml (= 18.0 g, = 140.0 mMol).

In diese Lösung wurde eine fast äquivalente Menge (kleiner Überschuss) Kalium (11.0 g = 281.3 mMol) eingepresst.

Die Reaktion verlief auch hier unter Bildung eines blauen Niederschlages. Nach ca. 3wöchigem Stehenlassen wurden nochmals 5 ml Dimethyldichlorsilan zugegeben, da noch Reste von Kalium vorhanden waren. Nach 24stündigem Rühren mittels eines Magnetrührers wurde das Lösungsmittel, sowie das überschüssige Chlorsilan am Hochvakuum wieder vollständig abgezogen. Noch nicht umgesetztes Kalium hatte sich zu Klümpchen zusammengeballt. Es wurde abgetrennt und das blaufarbte Produkt in der oben beschriebenen Waschapparatur von entstandenem Kaliumchlorid befreit. Auch hierbei wurde ein ätherlösliches Produkt ausgewaschen, welches in Wasser wieder ausfiel. Die Hauptmenge, 7.4g (= 127 mMol), war wie bei der Kondensation mit Natrium eine weisse, wachsartige Substanz.

Versuchsergebnis: Die Kondensation von Dimethyldichlorsilan mit Kalium an Stelle von Natrium (Versuch 1) nimmt, abgesehen von geringfügigen Änderungen, denselben Verlauf. Auch hierbei entsteht neben wenig ätherlöslichen Produkten ein weisses, in den gebräuchlichen organischen und anorganischen Lösungsmitteln unlösliches Polysilen der Zusammensetzung (Me₂Si)_x.

V. Kondensation von Trimethylchlorsilan

Versuch 6

Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Kalium in THF-Lösung

Die folgende Umsetzung wurde nach den Erkenntnissen aus Vorversuch 12c durchgeführt.

Apparatur: 100-ml-Kolben, an der Hochvakuumapparatur angeschlossen. Anlage zur isothermen Rückflussdestillation.

Durchführung: In einen 100-ml-Kolben mit ca. 50 ml gereinigtem THF wurden 3.1 g (79.3 mMol) Kalium aus einer feinen Düse im Überschuss eingepresst. Der Kolben wurde an die HV-Apparatur angeschlossen, der Inhalt mit flüssigem Stickstoff eingefroren und schliesslich evakuiert. Aus einem Vorratskolben wurden dann 8.15 g (75 mMol) reines Trimethylchlorsilan ⁴⁾ aufkondensiert.

Es trat bereits nach wenigen Minuten Blaufärbung der Kaliumoberfläche ein. Über Nacht war der Kaliumdraht bereits zerfallen. Die blaue Schicht löste sich unter teilweiser Beibehaltung der Drahtform durch leichtes Schütteln ab, so dass die blanke Oberfläche des Kaliums wieder zum Vorschein kam. Nach viertägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur war das Kalium fast vollständig zersetzt.

Das bei der Reaktion entstandene Hexamethyldisilan wurde mittels isothermer Rückflussdestillation vom nichtumgesetzten Trimethylchlorsilan und THF abgetrennt.

Als Rückstand hinterblieb ein hellblaues Pulver (KCl) und metallisches Kalium.

Die Reaktion und Aufarbeitung wurde unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt.

Destillation der flüchtigen Bestandteile:

Die flüchtigen Anteile wurden mittels isothermer Rückflussdestillation über eine Quecksilberfritte voneinander getrennt.

Dephlegmatortemperatur = 11°C
 Badtemperatur = 16°C
 Öffnungsdruck = 106 Torr

Fraktionen:	1. 106-100 Torr } 2. 100- 96 Torr }	Hauptmenge: Me_3SiCl , ca. 1.5 ml
	3. 96- 84 Torr } 4. 84- 70 Torr }	Hauptmenge: THF, ca. 50 ml
	5. 70- 20 Torr	wenig Destillat, wahrscheinlich Gemisch aus THF und $(\text{Me}_3\text{Si})_2$
	6. 20- 13 Torr	Hauptmenge: $(\text{Me}_3\text{Si})_2$, ca. 6.5 ml.

⁴⁾ Reinigung von Trimethylchlorsilan s.S. 63.

Ausbeute an Hexamethyldisilan = 4.7 g
= 32.1 mMol
= 85.6%, bezogen auf eingesetztes (75 mMol)
Trimethylchlorsilan.

0°C-Tension = 7.9 bis 8.0 Torr gef.
7.8 Torr ber. +)

Nochmalige isotherme Destillation ergab folgende Daten:

Dephlegmatortemperatur = 12.3°C
Badtemperatur = 16°C
Öffnungsdruck = 24 Torr.

Fraktionen: 1. 24 Torr
2. 21 Torr
3. 16 Torr ca. 1/2 ml (wurde verworfen)
4. 15 Torr
5. 12 Torr
6. 12-10 Torr Hauptmenge: Hexamethyldisilan
7. unter 10 Torr keine Flüssigkeitsmenge mehr.

Prüfung auf Tensionskonstanz:

0°C-Tension der gesamten Hauptfraktion = 7.8 Torr (ber. 7.8 Torr)
0°C-Tension der halben Hauptfraktion = 7.7 Torr (ber. 7.8 Torr)
12°C-Tension der halben Hauptfraktion = 15.0 Torr (ber. 15.0 Torr)

Schmelzpunkt = 11°C (Lit. 14.4°C).

Beim Verbrennen von Hexamethyldisilan im Sauerstoffstrom zum Zwecke der C-, H- und Si-Analyse explodierte die Substanz. Eine Einwaage von nur 29.1 mg genügte, um sowohl das Quarzverbrennungsrohr selbst, sowie das darübergesteckte Quarzrohr vollständig zu zerstören.

V Versuchsergebnis: Trimethylchlorsilan reagiert mit Kalium in Anwesenheit von THF unter Normalbedingungen mit über 85% iger Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Chlorsilan, zu Hexamethyldisilan. Aus der Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Tensionen ergibt sich eine hinreichende Reinheit des Reaktionsproduktes.

+) Dampfdruckkurve von Hexamethyldisilan s. S. 143.

Versuch 7

Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Natrium in THF-Lösung

Die Reaktion wurde analog Versuch 6 mit Natrium statt Kalium durchgeführt, jedoch verlief die Kondensation mit Natrium nur sehr langsam und unvollständig. Die flüchtigen Bestandteile wurden in diesem Falle nicht aufgearbeitet. Es wurde lediglich Wert auf die Isolierung und Identifizierung der blauen Substanz gelegt.

Durchführung: Nach mehrmonatigem Einwirken von Natriumdraht auf Trimethylchlorsilan wurden die flüchtigen Bestandteile abgezogen und der tiefblaue Rückstand 6 bis 7mal mit Äther gut durchgewaschen und dann im Hochvakuum scharf getrocknet.

Das so erhaltene blaue Produkt wurde durch Wasser sofort entfärbt und löste sich ohne Rückstand auf. Der Chloridgehalt dieser Lösung wurde durch Titration nach Mohr bestimmt.

Bestimmung des Natriumchloridgehaltes der blauen Substanz.

Die blaue Substanz wurde in einen 100-ml-Kolben eingewogen, der Kolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und die Lösung in Anteilen zu je 10 ml mit 1/10n AgNO_3 titriert:

Einwaage mg	Verbrauch an 1/10n AgNO_3 ml	NaCl mg	NaCl %
	0.75		
44.0	0.75	43.84	99.6
	<u>0.75</u>		

Mittelwert = 0.75

V Versuchsergebnis: Die Kondensation von Trimethylchlorsilan mit Natrium verläuft im Gegensatz zur Reaktion mit Kalium nur sehr langsam. Das dabei entstehende blaue Pulver konnte als praktisch reines Natriumchlorid identifiziert werden (Gitterstörung und Blaufärbung durch eingebaute Spuren von metallischem Natrium).

VI. Kondensation von Phenyltrichlorsilan

Versuch 8

Umsetzung von Phenyltrichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung

Die folgende Darstellungsmethode ergab sich aus den Beobachtungen des Vorversuches 15c.

Apparatur: Die Reaktion wurde in Stickstoffatmosphäre an der Hochvakuumapparatur durchgeführt. 100-ml-Kolben, Rührmagnet, Quecksilberrückschlagventil, Frittengefäß.

Durchführung: In das reine, trockene THF wurden 2.04g (88.7 mMol) Natrium eingepresst. Unter Rühren wurde dann ein geringer Überschuss an Phenyltrichlorsilan ⁺), 5 ml (6.6g = 31.2 mMol), im Verlaufe einer viertel Stunde zugetropft. Nach einigen Minuten lösten sich vom Natrium kleine, farblose Teilchen ab und sanken zu Boden. Gleichzeitig begann sich die Lösung gelbgrün zu färben. Durch die Reaktionswärme stieg die Temperatur innerhalb einer halben Stunde auf ca. 50°C an. Der Natriumdraht begann nun in einzelne Stücke von violett-schwarzer Farbe zu zerfallen. Nach 2 weiteren Stunden konnte man zwei Schichten unterscheiden. Eine orangegefärbte, überstehende Lösung und eine grünliche, feinkörnige, feste Substanz am Boden des Kolbens. Nach etwa 4 Stunden hatte sich ca. die Hälfte des Natriums bereits umgesetzt.

Die orangegefärbte THF-Lösung wurde mittels eines geschlossenen Frittengefäßes unter Stickstoffatmosphäre von den festen Bestandteilen abgetrennt. Der Rückstand - Natriumchlorid und metallisches Natrium - wurden mit THF solange behandelt, bis keine Anteile mehr in Lösung gingen. Die goldgelben Lösungen wurden vereint und am Hochvakuum das THF sowie überschüssiges Phenyltrichlorsilan abgezogen. Es hinterblieb eine spröde, goldgelbe Substanz. Diese zeigte noch Chlorgehalt, der entweder von geringen Mengen Phenyltrichlorsilan herrührte, das wegen seiner geringen Tension ⁺⁺) auch im Hochvakuum nur schwer vollständig zu entfernen ist, oder auf einen Gehalt der Masse an partiell chlorierten Bestandteilen zurückzuführen war.

Noch vorhandenes Phenyltrichlorsilan konnte durch Waschen mit Petroläther entfernt werden. Ein geringer Teil des Reaktionsproduktes ging dabei offensichtlich in Lösung, wie die schwachgelbe Farbe des Petroläthers zeigte. Das nun von überschüssigem Chlorsilan befreite Produkt wurde im Hochvakuum scharf getrocknet und dann unter trockenem Stickstoff aufbewahrt. Auch dieses Produkt enthielt noch Chlor.

⁺) Reinigung von Phenyltrichlorsilan s.S. 65.

⁺⁺) Dampfdruckkurve von Phenyltrichlorsilan s.S. 143.

Das zurückgebliebene Natriumchlorid war wieder blau gefärbt, aber etwas heller als bei den vorangegangenen Kondensationen von Chlorsilanen mit Natrium.

V Versuchsergebnis: Phenyltrichlorsilan reagiert mit Natrium in THF-Lösung unter Bildung eines festen, goldgelben, spröden Kondensationsproduktes, das noch vereinzelt Si-Cl-Bindungen enthält. Das Produkt ist in THF sehr leicht löslich. Nach der Gleichung ist als Reaktionsprodukt Polyphenylsilin $(\text{PhSi})_x$ zu erwarten.

Versuch 9

Bestimmung des Natriumchloridgehaltes im Rückstand von Versuch 8

Der nach Versuch 8 mit THF ausgewaschene blaue Rückstand wurde in Wasser gelöst. Von 3.485 g blieben dabei 92 mg (2.6%) ungelöst zurück. Die wässrige Lösung wurde auf 200 ml aufgefüllt und in Anteilen von je 10 ml nach Fajans mit $1/10n \text{ AgNO}_3$ titriert.

Analysenwerte

Verbrauch an $1/10n \text{ AgNO}_3$ pro 10 ml Lösung:

- | | |
|----|-----------------|
| 1. | 29.15 ml |
| 2. | 29.25 ml |
| 3. | <u>29.20 ml</u> |

Mittelwert = 29.20 ml

Der gefundene Mittelwert entspricht $3.41 \text{ g} (= 58.3 \text{ mMol}) \text{ NaCl}$ in der gesamten Lösung.

V Versuchsergebnis: Aufgrund des gefundenen Natriumchlorids berechnet sich der Gesamtumsatz der Reaktion von Versuch 8, bezogen auf das eingesetzte Natrium zu 65.8%.

Versuch 10

Verbrennungsanalyse der nach Versuch 8 erhaltenen goldgelben Substanz $(\text{PhSi})_x$

Apparatur: Zur Verbrennung der Substanz wurde die auf Seite 69 beschriebene Quarzapparatur verwendet. Zur Chlorbestimmung wurde zwischen Verbrennungsröhr und Adsorptionsgefäß ein heizbares Quarzröhr, das mit Silberwolle gefüllt war, eingeschaltet.

Durchführung: Die Substanz wurde in ein Platinschiffchen eingewogen, welches dann in das vorher gewogene Platinkontaktrohr eingeführt wurde. Es wurde im

mässigen Sauerstoffstrom bei langsamer Temperaturerhöhung verbrannt. Nach ca. 4 Stunden war die Verbrennung beendet. Neben H_2O , CO_2 und Cl wurde auch SiO_2 durch Auswägen des Platinkontaktrohres bestimmt. Der Rückstand war rein weiss.

a) Substanzeinwaage = 48.9 mg

H_2O	=	24.4 mg	H	=	5.58% gef.	4.80% ber.	für $(\text{PhSi})_x$
CO_2	=	111.7 mg	C	=	62.33% gef.	68.52% ber.	
SiO_2	=	23.6 mg	Si	=	22.55% gef.	26.68% ber.	
Cl	=	3.5 mg	Cl	=	7.16% gef.	-	
					97.62% gef.	100.00% ber.	

b) Substanzeinwaage = 41.1 mg

H_2O	=	16.1 mg	H	=	4.38% gef.	
CO_2	=	93.9 mg	C	=	62.30% gef.	
SiO_2	=	22.6 mg	Si	=	25.70% gef.	
Cl	=	- +)	Cl	=	7.02% gef.	
					99.40% gef.	

Aus den Prozentmittelwerten der beiden Verbrennungen

H%	=	4.98
C%	=	62.31
Si%	=	24.13
Cl%	=	7.09

+) Der Chlorgehalt wurde hier nicht durch Verbrennen der Substanz und Auswägen des gebildeten Silberchlorids erhalten, sondern durch Titration bestimmt.

591.5 mg der gelben Substanz wurden in Benzol gelöst und in einem Scheidetrichter mit Wasser solange gewaschen, bis die Chloridreaktion negativ war. Die wässrige Schicht wurde in einem 200 ml Messkolben gesammelt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

50 ml wurden jeweils entnommen und das Chlorid nach Neutralisation mit verdünnter NaOH-Lösung nach Mohr titriert. Nach zwei Titrationen ergab sich im Mittel ein Verbrauch an 1/10n AgNO_3 -Lösung von 2.925 ml pro 50 ml Lösung, das sind 7.02% Chlor, bezogen auf die eingesetzte Menge (591.5 mg) der gelben Substanz.

ergeben sich für $\text{Si} = 1$ folgende Atomverhältnisse:

$$\text{C} : \text{H} : \text{Si} : \text{Cl} = 6.0 : 5.7 : 1 : 0.23,$$

(aus Analyse b) allein ($\%$ -Summe = 99.4%) errechnet sich ein Verhältnis

$$\text{C} : \text{H} : \text{Si} : \text{Cl} = 5.6 : 4.8 : 1 : 0.22)$$

was angenähert der Summenformel $\text{PhSiCl}_{0,25}$ entspricht.

Lässt man diese Annahme gelten, so schreibt man zweckmässig um ganzzahlige Atomverhältnisse zu erhalten, $[(\text{PhSi})_4\text{Cl}]_x$, d.h. auf vier (PhSi)-Einheiten entfällt ein Chloratom.

V Versuchsergebnis: Wie diese orientierende Verbrennung zeigt, enthält die durch Kondensation von Phenyltrichlorsilan mit Natrium gewonnene Substanz noch rund 7% Chlor. Entsprechend der Formel $(\text{PhSiCl}_{0,25})_x$ haftet im Durchschnitt noch an jedem vierten Siliciumatom ein Chloratom. Nach den Verbrennungsanalysen errechnet sich das Verhältnis $\text{Ph} : \text{Si} = 1 : 0.99$.

Versuch 11

Molekulargewicht des chlorhaltigen Polyphenylsilins $(\text{PhSiCl}_{0,25})_x$

a) Kryoskopische Methode mit Benzol als Lösungsmittel.

Durchführung: Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet, in dem sich die Substanz gut auflöste.

Gemessen wurde der zeitliche Temperaturverlauf bei der Abkühlung von reinem Benzol bzw. der benzolischen Lösung der Substanz. Aus der graphischen Darstellung der Abkühlungskurven wurde die Gefrierpunktserniedrigung ermittelt.

$$\begin{array}{ll} \text{Einwaage an Benzol} & = 26.370 \text{ g,} \\ \text{" " } (\text{PhSiCl}_{0,25})_x & = 0.7973 \text{ g.} \end{array}$$

Aus fünf Messungen wurde als Mittel der Temperaturwerte

$$\begin{array}{ll} \text{für reines Benzol} & 2.22 \\ \text{für Benzol + Substanz} & - 1.97 \\ \hline \end{array}$$

gefunden. Aus der Differenz 0.25

der beiden mittleren Gefrierpunktwerte ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta T = 0.25^\circ\text{C}$.

Das Molekulargewicht der Substanz berechnet sich hieraus zu:

$$\begin{aligned} M &= \frac{5.1 \cdot 10^3 \cdot 0.7973}{26.37 \cdot 0.25} = 617, \text{ entsprechend der Formel} \\ &(\text{PhSiCl}_{0,25})_{5,4}. \end{aligned}$$

b) Methode nach Rast

Durchführung: Kampfer wurde in ein Röhrchen eingeschmolzen und durch langsames Aufheizen in einem Wärmebad (konz. Schwefelsäure) der Schmelzpunkt bestimmt.

In gleicher Weise wurde der Schmelzpunkt des eingewogenen Gemisches (Kampfer + Substanz) ermittelt.

Einwaage an Kampfer	=	140,3 mg
" " (PhSiCl _{0,25}) _x	=	19,7 mg

Fp. Kampfer = 169,5°C

Fp. Gemisch = 159,5°C

Schmelzpunkts-

erniedrigung

$\Delta T = 10,0^\circ\text{C}.$

Aus der Schmelzpunktserniedrigung ($\Delta T = 10,0^\circ\text{C}$) des Gemisches gegen reinen Kampfer berechnet sich ein Molekulargewicht von:

$$M = \frac{40 \cdot 10^3 \cdot 0,0197}{0,1403 \cdot 10,0} = 562, \text{ entsprechend der Formel}$$

(PhSiCl_{0,25})_{4,9}.

V Versuchsergebnis: Das Molekulargewicht der nach Versuch 8 gewonnenen goldgelben Substanz von 617 nach der kryoskopischen und von 562 nach der Methode von Rast entspricht im Mittel einem Wert von 589, daraus ergibt sich für den Index x der Verbindung (PhSiCl_{0,25})_x (M = 114) die Zahl 5,15. Das chlorhaltige Kondensationsprodukt entspricht somit annähernd der Formel (PhSiCl_{0,25})₅. Dieser Wert ist wohl als Mittelwert eines Gemisches aus chlorfreiem Polyphenylsilin (PhSi)_x und chlorhaltigem Silin (PhSiCl_y)_x aufzufassen (vgl. Versuche 12 und 13).

Versuch 12

Behandlung des chlorhaltigen Polyphenylsilins mit suspendiertem Kalium

Durchführung: Die gelbe, chlorhaltige Substanz (PhSiCl_{0,25})₅ wurde in THF gelöst und mit einer Suspension von Kalium in demselben Lösungsmittel versetzt, um das restliche Chlor zu entfernen.

Nach 24stündigem Rühren mittels eines Magnetrührers wurde von Kalium bzw. Kaliumchlorid abfiltriert und das THF im Hochvakuum vollständig abgezogen. Es hinterblieb eine goldgelbe, feste Substanz.

Die Verbrennungsanalyse ⁺) der erhaltenen Substanz ergab folgende Werte:

E = 34.3 mg

H ₂ O	=	16.0 mg, % H	=	5.22
CO ₂	=	82.5 mg, % C	=	65.64
SiO ₂	=	14.6 mg, % Si	=	19.89 ⁺⁺⁾
Cl	=	1.9 mg, % Cl	=	5.54

96.29% entsprechend einem

Atomverhältnis

C : H : Si : Cl = 7.7 : 7.3 : 1 : 0.22 (für Si = 1)

bzw. 6.0 : 5.7 : 0.78 : 0.17 (für C = 6).

Versuchsergebnis: Aus dem chlorhaltigen Polyphenylsilin (PhSiCl_{0,25})₅ liess sich das Chlor durch feinverteiltes, metallisches Kalium nur langsam beseitigen. Nach 24stündigem Rühren sank der Chlorgehalt von anfänglich 7% lediglich auf 5.5% ab. Die nach der Elementaranalyse fehlenden 3.7% sind wahrscheinlich auf einen zu niedrig ermittelten Siliciumwert zurückzuführen. Somit ergibt sich ein Produkt der ungefähren Zusammensetzung (PhSiCl_{0,2})_x. Zur Hydrolyse dieser Verbindung vgl. Versuch 17.

Versuch 13

Trennung des Reaktionsproduktes aus Versuch 12 mittels Äther in einen leicht- und schwerlöslichen Anteil

Ein Teil der nach Versuch 12 erhaltenen, goldgelben, chlorhaltigen Substanz (PhSiCl_{0,2})_x wurde mit Äther behandelt. Es entstand eine goldgelbe Lösung, die mit Silbernitratlösung auf Chlorid geprüft nur noch geringe Opaleszenz zeigte.

Als Rückstand hinterblieb eine gelbe Substanz, die sich nur schwer (beim Erwärmen) in Äther löste und sich als stark chlorhaltig erwies (ca. 12% Cl).

Versuchsergebnis: Durch Äther liess sich das chlorhaltige Polyphenylsilin aus Versuch 12 (mit 5.5% Chlor) in einen leicht löslichen, chlorfreien und einen schwerlöslichen, stärker chlorhaltigen Anteil zerlegen. Beide Produkte wurden im folgenden weiter untersucht (Versuche 14, 15 bzw. Versuch 16).

⁺) Die Analyse wurde analog der in Versuch 10 beschriebenen Verbrennung durchgeführt.

⁺⁺⁾ Der Siliciumwert dürfte zu niedrig ausgefallen sein.

Versuch 14

Molekulargewicht des chlorfreien Polyphenylsilins aus Versuch 13

Kryoskopische Methode mit Benzol als Lösungsmittel

(Durchführung, wie im Versuch 11 beschrieben).

Einwaage an Benzol = 27.643 g
 " " Polyphenylsilin = 0.6755 g

Die Temperaturwerte für reines Benzol	0.895
	0.909
	0.890
	<u>0.901</u>
Mittelwert =	0.8987

Die Temperaturwerte für die Lösung	0.778
	0.780
	0.781
	<u>0.781</u>
Mittelwert =	0.7800

Aus der Differenz beider Temperaturmittelwerte	0.8987
ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung	<u>-0.7800</u>
von	$\Delta T = 0.1187$

Das Molekulargewicht der Substanz berechnet sich hieraus zu:

$$M = \frac{5.1 \cdot 10^3 \cdot 0.6755}{27.643 \cdot 0.1187} = 1050.$$

Da die benzolische Lösung nicht vollkommen klar war, wurde abfiltriert, das Benzol im Hochvakuum vollständig abgezogen und mit einer neuen Einwaage die Molekulargewichtsbestimmung wiederholt.

Die Farbe der ursprünglich goldgelben Substanz hatte sich nach hellgelb geändert. Das Produkt löste sich nun aber vollständig zu einer klaren Lösung in Benzol auf.

Einwaage an Benzol = 26.370 g
 " " Polyphenylsilin = 0.5641 g

Die Temperaturwerte für reines Benzol	0.900
	0.898
	<u>0.900</u>
Mittelwert =	0.8993

Die Temperaturwerte für die Lösung	0.851
	0.854
	0.852
Mittelwert =	0.8523
Aus der Differenz beider Temperaturmittelwerte	0.8993
ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung	- 0.8523
von	$\Delta T =$ 0.0470

Das Molekulargewicht der Substanz berechnet sich hieraus zu:

$$M = \frac{5.1 \cdot 10^3 \cdot 0.5641}{26.370 \cdot 0.047} = 2321.$$

Versuchsergebnis: Das Molekulargewicht des chlorfreien und in Äther leichtlöslichen Anteils aus Versuch 13 wurde gemäss der ersten Bestimmung zu 1050 gefunden.

Da die benzolische Lösung nicht vollkommen klar war, wurde abfiltriert und mit dem nun hellgelben Produkt (vorher goldgelb) die Molekulargewichtsbestimmung wiederholt. Der zweite Wert für das Molekulargewicht ergab sich zu 2321.

Das Molekulargewicht hatte sich also mehr als verdoppelt. Es muss bemerkt werden, dass sämtliche Prozeduren ohne Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt wurden.

Es ist anzunehmen, dass das höhere Molekulargewicht auf eine fortschreitende Polymerisation zurückzuführen ist. Möglicherweise kommt das Ansteigen des Molekulargewichtes aber auch durch Verknüpfung kleinerer Si-Si-Einheiten durch Sauerstoff zustande.

Versuch 15

Verbrennungsanalyse des chlorfreien Polyphenylsilins aus Versuch 13

Nach der zweiten Molekulargewichtsbestimmung (vgl. Versuch 14) wurde das Benzol im Hochvakuum vollständig entfernt und die hellgelbe, gepulverte Substanz einer Verbrennungsanalyse ⁺) unterzogen.

⁺) Die Analyse wurde analog der in Versuch 10 beschriebenen Verbrennung durchgeführt.

Substanzeinwaage = 61.8 mg

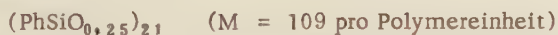
H ₂ O	=	27.2 mg,	% H	=	4.93
CO ₂	=	147.8 mg,	% C	=	65.26
SiO ₂	=	33.7 mg,	% Si	=	25.48
					95.69% entsprechend einem

Verhältnis C : H : Si = 6.0 : 5.4 : 1.

V Versuchsergebnis: Die nach der Elementaranalyse fehlenden rund 4% sind wahrscheinlich auf partielle Oxydation des Produktes zurückzuführen.

Im Vergleich zu dem noch chlorhaltigen Polyphenylsilin aus Versuch 8 (Analyse: Versuch 10) ist die Oxydation des Produktes bei der Behandlung mit suspendiertem Kalium (Versuch 12), bei der Ätherbehandlung (Versuch 13) und während der beiden Molekulargewichtsbestimmungen (Versuch 14) weiter fortgeschritten. Das Ansteigen des Molekulargewichtes dürfte somit in der Hauptsache auf der Bildung von Si-O-Si-Verknüpfungen und nicht so sehr auf einer weiter-schreitenden Polymerisation beruhen.

Nach der Verbrennungsanalyse und der letzten Molekulargewichtsbestimmung (M = 2321) ergibt sich für die hellgelbe, chlorfreie, sauerstoffhaltige Substanz folgende Formel:



d.h. die durchschnittliche Molekülgrösse umfasst 21 Polymereinheiten. Auf vier Si-Si-Bindungen entfällt eine Si-O-Si-Bindung. Aus der Verbrennungsanalyse ergibt sich ein Verhältnis Ph : Si = 1 : 1.00.

Versuch 16

Molekulargewicht des chlorhaltigen Polyphenylsilins aus Versuch 13

Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode in trockenem Benzol bestimmt.
(Durchführung wie im Versuch 11 beschrieben).

Benzoleinwaage	=	32.038 g
Substanzeinwaage	=	290.9 mg

Aus den Temperaturwerten für Benzol	0.914
	0.921
	0.917
	0.916
	0.911
	0.920
Mittelwert =	0.9165
und den Temperaturwerten des Gemisches	0.889
(Benzol + Substanz)	0.885
	0.884
	0.886
	0.882
Mittelwert =	0.8852

ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung des Gemisches gegenüber reinem Benzol von $\Delta t = 0.0313^{\circ}\text{C}$. Daraus errechnet sich ein Molekulargewicht für das chlorhaltige Polyphenylsilin von

$$M = \frac{5.1 \cdot 10^3 \cdot 0.2909}{32.038 \cdot 0.0313} = 1480.$$

V Versuchsergebnis: Das Molekulargewicht ($M_{\text{gef.}} = 1480$) des in Äther schwer löslichen, chlorhaltigen Anteils aus Versuch 13 hat im Vergleich zur Ausgangssubstanz ($M_{\text{gef.}} = 589$, Versuch 11) stark zugenommen. Auch hier dürfte der Grund für die Molekulargewichtserhöhung wohl in einer partiellen Oxydation (bzw. Hydrolyse der Si-Cl-Bindungen mit anschliessender Kondensation), möglicherweise aber auch in einer fortschreitenden Si-Si-Verkettung niedrigerer Si-Si-Polymerer zu suchen sein.

Versuch 17

Bestimmung des H_A -Wertes des Reaktionsproduktes $(\text{PhSiCl}_{0.2})_x$ aus Versuch 12

Während neutrales Wasser aus Polyphenylsilin $(\text{PhSi})_x$ keinen Wasserstoff entwickelt, tritt nach Zugabe von NaOH oder KOH eine mehr oder weniger heftige Gasentwicklung ein. Die besten Resultate wurden mit einer gesättigten Lösung von KOH in n-Hexanol erzielt.

Apparatur: Ein Zersetzungskölbchen mit Rührmagnet und Tropftrichter war über eine Ausfrierfalle mit der HV-Apparatur verbunden.

Durchführung: Der Wasserstoff wurde mit KOH in n-Hexanollösung entwickelt. In den Zersetzungskolben wurden 350.7 mg (= 3.1 mMol) des nach Versuch 12 erhaltenen Polysilins $(\text{PhSiCl}_{0.2})_x$ eingewogen. Nach dem Evakuieren wurden aus dem Tropftrichter langsam ca. 10 ml KOH-n-Hexanollösung zugetropft. Die Wasserstoffentwicklung setzte langsam ein und war nach ca. 30 Minuten beendet. Die gebildete Menge des Wasserstoffs wurde nach zweimaligem Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff getöplert und gasvolumetrisch bestimmt.

Zur Berechnung der Gasmenge wurden folgende Werte gefunden:

a) Einwaage	= 350.7 mg (= 3.1 mMol)
T	= 297.7°K
p	= 166 Torr
v	= 371.1 ml

Aus diesen Werten berechnet sich eine Wasserstoffmenge von 3.32 mMol. Pro Mol der eingesetzten Verbindung $(\text{PhSiCl}_{0.2})_x$ entwickelten sich somit durch alkalische Aufspaltung der Si-Si-Bindungen 1.07 Mol Wasserstoff.

Die H_A -Wertbestimmung wurde mit einer weiteren Einwaage wiederholt.

b) Einwaage	= 542.8 mg (= 4.83 mMol)
T	= 297.7°K
p	= 34.3 Torr
v	= 2591.7 ml

Aus diesen Werten berechnet sich eine Wasserstoffmenge von 4.79 mMol. Pro Mol der eingesetzten Verbindung entwickelten sich somit durch Hydrolyse der Si-Si-Bindungen 0.99 Mol Wasserstoff.

V Versuchsergebnis: Bei vollständiger Hydrolyse aller Si-Si-Bindungen sollte man pro Mol der Verbindung $(\text{PhSiCl}_{0.2})_x$ - durch den Chlorgehalt haftet im Mittel an jedem fünften Siliciumatom ein Chloratom - 1.4 Mol Wasserstoff erwarten. Entstanden sind 1.07 bzw. 0.99 Mol H_2 pro Mol der eingesetzten Substanz. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass im analysierten Produkt bereits teilweise Oxydation der Si-Si-Bindungen zu Si-O-Si-Bindungen stattgefunden hatte, oder dass die Hydrolyse der Si-Si-Bindungen unvollständig war.

Versuch 18

Umsetzung von Phenyltrichlorsilan in THF-Lösung mit Natrium im Überschuss

Apparatur: 250 ml-Kolben, Magnetrührer, Quecksilberrückschlagventil, G II-Fritte.

Durchführung: In ca. 150 ml-THF wurden 5 g (= 217 mMol) Natrium eingepresst und ein Unterschuss von Phenyltrichlorsilan 13,26 g (= 63 mMol) zugetropft. Der Kolben wurde nun mit dem Quecksilberrückschlagventil verschlossen und stehen gelassen.

Über Nacht hatte sich bereits der grösste Teil des Natriums mit dem Chlorsilan unter Bildung einer goldgelben THF-Lösung und blaugrauen Natriumchlorids umgesetzt.

Nach ca. 8 Tagen wurde die THF-Lösung über eine G II-Fritte unter Stickstoffatmosphäre von Natriumchlorid und metallischem Natrium abfiltriert und das THF im Hochvakuum vollständig abgezogen.

Eine Probe der dabei zurückgebliebenen goldgelben, glänzenden Substanz wurde in der Kälte mit konz. Salpetersäure zersetzt, das Gemisch mit Wasser verdünnt, vom Unlöslichen Abfiltriert und das Filtrat mit Silbernitratlösung versetzt. Es fiel weisses Silberchlorid aus.

Da das erhaltene Polyphenylsilin somit noch chlorhaltig war, wurde es wieder in THF gelöst und mit einem weiteren Überschuss an suspendiertem Natrium ⁺) behandelt.

Unter leichtem Erwärmen wurde zunächst 2 Stunden lang, dann ohne Erwärmen noch 1 Tag gerührt. Nach einiger Zeit wurde die THF-Lösung tief dunkelrot.

Ca. 17 ml der überstehenden Lösung wurden mit einer Pipette in ein mit Stickstoff gefülltes Frittengefäss übergeführt und filtriert. Der Rest der Lösung stand noch zwei Monate über der Natriumsuspension und wurde dann aufgearbeitet (Substanz B).

Das Filtrat (19,41 g) wurde am Hochvakuum von THF (16,75 g) befreit. Als Rückstand (2,66 g) blieb ein dunkelrotbraunes, glänzendes Pulver zurück (Substanz A). Diese Substanz löste sich in organischen Lösungsmitteln wie THF ⁺⁺), Benzol, Aceton, Äther usw. wieder vollständig auf. Mit Wasser versetzt wurden die Lösungen unter starker Erwärmung und Gasentwicklung sofort entfärbt (weiss oder hellgelb) und zeigten stark alkalische Reaktion. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure ergab eine Probe nach dem Versetzen mit Silbernitratlösung nur noch schwache Opaleszenz. Die Substanz enthielt somit kein Chlor mehr.

+) Die Natriumsuspension wurde durch Rühren in Xylol hergestellt und dann Xylol gegen THF ausgetauscht.

++) Eine gesättigte THF-Lösung enthält 13,7 Gew.% dieser Substanz.

Versuchsergebnis: Wie in Versuch 8 war auch bei Verwendung von Natrium im Überschuss zunächst keine vollständige Ablösung des Chlors vom Phenyltrichlor-silan zu erreichen.

Nach leichtem Erwärmen mit einer Natriumsuspension trat eine Farbvertie-fung der ursprünglich goldgelben Lösung nach dunkelrotbraun ein. Das von Lösungs-mittel, Natrium und Natriumchlorid befreite, feste, dunkelrote Produkt war chlo-ridfrei und unterschied sich von dem Produkt aus Versuch 12 nicht nur durch seine andere Farbe, sondern erwies sich im Gegensatz zu diesem als stark alkalisch. Die Alkalität konnte nur durch "gelöstes" oder gebundenes Natrium verursacht sein. Für die chloridfreie Substanz ergibt sich vorläufig eine Summenformel der unbestimmten Zusammensetzung $(\text{PhSi})_x \cdot \text{Na}_y$.

Versuch 19

Bestimmung des Natriumgehaltes der nach Versuch 18 erhaltenen Substanzen A und B

Um unterscheiden zu können, ob mit der Länge der Einwirkungsdauer der Natriumsuspension auf eine Lösung von Polyphenylsilin $(\text{PhSi})_x$ in THF der Na-triumgehalt ansteigt, wurde ein Teil des Reaktionsproduktes aus Versuch 18 be-reits nach einigen Tagen aufgearbeitet (Substanz A), während der Rest erst nach 2monatigem Stehenlassen über der Suspension auf den Natriumgehalt untersucht wurde (Substanz B).

Durchführung: Die dunkelrotbraunen festen Substanzen wurden unter Stickstoff in einen 100-ml-Messkolben eingewogen, der dann mit Wasser bis zur Marke aufge-füllt wurde.

Beim Zugabe von Wasser setzte heftige Gasentwicklung unter Verfärbung der Substanzen nach hellgelb ein. Die entfärbte, hydrophobe Masse ballte sich zu-sammen und entwickelte noch langsam Gas.

Zur Natriumbestimmung wurden jeweils 10 ml der alkalischen Lösung ent-nommen und mit 1/100n HCl gegen Mischindikator (Methylrot + Bromthymol-blau) auf den Farbton einer neutralen Vergleichslösung titriert.

a) Titration der Substanz A

Substanzeinwaage	=	248.7 mg
Verbrauch an 1/100n HCl	=	5.20 ml
		5.18 ml
		<u>5.22 ml</u>

Mittelwert = 5.20 ml, entsprechend 12 mg Na (= 4.8% Na).

Daraus errechnet sich ein Molverhältnis $(\text{PhSi}) : \text{Na} = 4,3 : 1$.

b) Titration der Substanz B

Substanzeinwaage	=	680.0 mg
Verbrauch an 1/100n HCl	=	18.00 ml
		17.82 ml
		<u>18.05 ml</u>

Mittelwert= 17.99 ml, entsprechend 41.4 mg Na (= 6.1% Na).

Daraus errechnet sich ein Molverhältnis $(\text{PhSi}) : \text{Na} = 3,4 : 1$.

V Versuchsergebnis: Durch mehrtägige Einwirkung von feinverteiltem metallischen Natrium auf Lösungen von Polyphenylsilin $(\text{PhSi})_x$ in THF entsteht eine ebenfalls lösliche, Natrium enthaltende Verbindung. Das Molverhältnis von $(\text{PhSi}) : \text{Na} = 4,3 : 1$ ergibt für die Substanz A die Summenformel $(\text{PhSi})_{4,3} \text{Na}$. Bei einer Einwirkungsdauer des Natriums von 2 Monaten erhöhte sich der Natriumgehalt der Verbindung von 4.8% auf 6.1%, was der Formel $(\text{PhSi})_{3,4} \text{Na}$ entspricht (Substanz B von Versuch 18).

Versuch 20

Quantitative Verfolgung der Umsetzung von Phenyltrichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung

Apparatur: 250-ml-Schliffkolben, HV-Apparatur.

Durchführung: In einen 250-ml-Kolben mit verengter Abschmelzstelle am Kolbenhals wurden 100 ml über Stickstoff destilliertes THF gegeben und 4.48 g (= 195 mMol) Natrium eingepresst. Dann wurden 12 g (= 57 mMol) Phenyltrichlorsilan auf einmal zugegossen, der Kolben an die Hochvakuumapparatur angeschlossen, das Gemisch mit flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert und der Kolben an der Abschmelzstelle vom Hochvakuum abgeschmolzen.

15 Minuten nach dem Auftauen des Kolbeninhalts begann unter leichter Erwärmung die Reaktion. Der Natriumdraht nahm eine goldgelbe Farbe an, wobei sich ein blaugraues Pulver abschied. Die überstehende Lösung färbte sich gelbgrün. Nach ca. 10 Tagen war bereits der grösste Teil des Natriums zerfallen. Die Lösung war goldgelb gefärbt.

Nach dem Abfiltrieren vom nichtumgesetzten Natrium, dem gebildeten Natriumchlorid und von nicht gelöstem Kondensationsprodukt wurde das THF am Hochvakuum abgezogen. Es konnte die gesamte eingesetzte Menge (= 100 ml) an THF wieder zurückgewonnen werden. Das THF zeigte Chloridreaktion. Es hinterblieb ein goldgelbes, sprödes Produkt, das noch Chlor enthielt.

Der Rückstand, der noch ungelöstes Kondensationsprodukt enthielt, wurde mit THF solange ausgewaschen, bis nur noch nichtumgesetztes Natrium und gebildetes Natriumchlorid (blau) übrig blieben. Nach Abzug des THF am Hochvakuum ergab sich nochmals ein Anteil des goldgelben Kondensationsproduktes, das sich ebenfalls als chlorhaltig erwies.

Der Rückstand (Na, NaCl) wurde mit Methanol versetzt, um das Natrium zu zerstören. Dann wurde Wasser zugegeben. Bis auf eine geringfügige, gallertige Trübung löste sich alles auf. Die Lösung wurde in einen 250 ml Messkolben übergeführt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und einerseits die Menge des nicht-umgesetzten Natriums - durch Bestimmung des NaOH-Gehaltes (Bestimmung a) - andererseits die NaCl-Menge durch Titration des Chlors bestimmt (Bestimmung b).

a) Bestimmung des nichtumgesetzten Natriums:

10 ml von den 250 ml der Lösung wurden jeweils mit 1/10n HCl gegen Methylrot als Indikator titriert:

Substanz	Verbrauch an 1/10n HCl pro 10 ml der Lösung
NaOH	18.82 ml
	18.90 ml
	18.86 ml
Mittelwert =	18.86 ml, entsprechend 1.084 g

(= 47 mMol) Natrium, die sich nicht umgesetzt hatten. Somit waren $195 - 47 = 148$ mMol Na in Reaktion getreten (für quantitativen Umsatz berechnet: 171 mMol Na)

b) Titration des Chlors

10 ml von den 250 ml der Lösung wurden in einen 100 ml Messkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach Neutralisation der Lösung mit verdünnter Salpetersäure wurde in Anteilen zu je 10 ml mit 1/10n AgNO_3 -Lösung nach Fajans Chlorid bestimmt. Als Adsorptionsindikator wurde Eosin verwendet.

Substanz	Verbrauch an 1/10n AgNO_3 pro 10 ml der Lösung
NaCl	5.87 ml
	5.86 ml
	5.87 ml
Mittelwert =	5.86 ml, entsprechend

einer gefundenen NaCl-Menge von 8.57 g (= 146.6 mMol).

c) Verbrennungsanalyse

Die Verbrennungsanalyse der oben erhaltenen Substanz (PhSi) ergab folgende Werte:

E	=	34.8 mg			
H ₂ O	=	14.1 mg,	% H	=	4.53.
CO ₂	=	83.0 mg,	% C	=	66.60.

Versuchsergebnis: Von den 57 mMol des eingesetzten Phenyltrichlorsilans hatten sich gemäss dem gebildeten NaCl (NaCl gef. = 146.6 mMol) $136.6 : 3 = 48.8$ mMol (= 85.6%) umgesetzt. Die verbrauchte Na-Menge stimmte hiermit überein. Das goldgelbe Reaktionsprodukt enthielt noch Chlor. Nach der Verbrennungsanalyse wurden gefunden an H = 4.53%, an C 66.60%. Die theoretischen Werte für das reine Polyphenylsilin (PhSi)_x sind: H = 4.80%, C = 68.52%. Der Chlorgehalt musste hier also geringer sein als bei den Versuchen 10 und 12. Da man annehmen kann, dass sich das Verhältnis Ph : Si nicht geändert hatte (vgl. Versuche 10 und 15), ergibt sich auf Grund des gefundenen C-Wertes ein im Vergleich zum Si-Wert der Formel (PhSi)_x (Si = 26.68%) um 0.7% zu niedriger Si-Wert. Die Summe der fehlenden % Werte (C = -2.0%, H = -0.3%, Si = -0.7%) = 3.0% entfallen somit auf den Chlorgehalt der Substanz, entsprechend einer Formel (PhSiCl_{0,1})_x.

Das eingesetzte THF konnte wieder quantitativ zurückgewonnen werden. Es enthielt das nichtumgesetzte Phenyltrichlorsilan.

Versuch 21

Umsetzung von Phenyltrichlorsilan mit Magnesium in THF-Lösung

Die folgende Darstellungsmethode ergab sich aus den Beobachtungen des Vorversuches 13c.

Apparatur: 250-ml-Schliffkolben, Quecksilberrückschlagventil, Frittengefäss, Rührmagnet.

Durchführung: In eine Lösung von 6.6 g (= 32.1 mMol) Phenyltrichlorsilan in 100 ml THF wurden 5 g (= 205.6 mMol) Magnesium (rund 100% Überschuss) gegeben und das Quecksilberrückschlagventil aufgesetzt.

Bei Zimmertemperatur setzte langsam Reaktion ein, wobei sich die Magnesiumspäne an einigen Stellen braun färbten. Dabei entwickelte sich immer mehr Wärme, so dass gekühlt werden musste.

In einem vorangegangenen Versuch wurde die Wärmeentwicklung plötzlich so heftig, dass selbst durch sofortiges Kühlen mit flüssigem Stickstoff die Reaktion nicht mehr in Schranken gehalten werden konnte.

Die Lösung verfärbte sich von gelbgrün über braungelb nach tief dunkelbraun.

Nach 3-tägigem Rühren wurde in einem geschlossenen Frittengefäß die Lösung unter Stickstoffatmosphäre vom Unlöslichen abfiltriert. Als Rückstand verblieb nichtumgesetztes Magnesium und eine geringe Menge eines flockigen, grauen und eines braunen Niederschlages, der nicht weiter untersucht wurde.

Von der schwarzbraunen THF-Lösung wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 100°C abgezogen.

Von den 100 ml des eingesetzten THF konnten hierbei 96 ml wieder zurückgewonnen werden. Es hinterblieb eine grauweiße Masse, die mit Benzol versetzt wurde, wobei der grösste Teil mit dunkelbrauner Farbe wieder in Lösung ging. Der unlösliche Anteil bestand aus Magnesiumchlorid. Es wurde durch Filtrieren von der dunkelbraunen Benzollösung abgetrennt.

Bei geringstem Luftzutritt verfärbte sich die klare, dunkelbraune Benzollösung nach goldgelb.

Nach Abzug des Benzols hinterblieb ein goldgelbes, festes Produkt, welches ebenso wie das durch Kondensation von Phenyltrichlorsilan mit Natrium erhaltene Produkt noch Chlor enthält.

Von den 5 g (= 205.6 mMol) des eingesetzten Magnesiums konnten 3.88 g (= 159.5 mMol) zurückerhalten werden. Es hatten sich somit 1.12 g (= 46.1 mMol) Magnesium umgesetzt (ber. 48.2 mMol).

Versuchsergebnis: Phenyltrichlorsilan reagiert mit Magnesiumspänen in THF-Lösung unter starker Wärmeentwicklung. Dabei entsteht ein in THF und in Benzol mit dunkelbrauner Farbe lösliches Produkt, das ausserordentlich sauerstoffempfindlich zu sein scheint. Geringe Mengen Luft führen bereits zur Entfärbung der Lösung nach goldgelb.

Das von Lösungsmitteln befreite goldgelbe Produkt stellt ein Polyphenylsilin $(\text{PhSi})_x$ dar, das noch Chlor enthält. Der Umsatz, berechnet aus eingesetztem Phenyltrichlorsilan (32.1 mMol) (entsprechend 96.3 mMol Chlor) und umgesetztem Magnesium (46.1 mMol) (entsprechend 92.2 mMol Chlor) ergab sich zu 95.7%.

Von den 100 ml des eingesetzten THF konnten 96 ml wieder zurückgewonnen werden. Der Rest von 4 ml (ca. 3.55 g = 49.2 mMol) haftet wahrscheinlich sehr fest am gebildeten Magnesiumchlorid. Das gefundene Molverhältnis $\text{MgCl}_2 : \text{THF} = 46.1 : 49.2 = 1 : 1.07$ spricht sehr für die Existenz eines Monofuranats der Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot \text{THF}$.

VII. Kondensation von Diphenyldichlorsilan

Versuch 22

Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit Natrium in THF-Lösung unter Anwendung stöchiometrischer Mengen

Die folgende Darstellungsmethode ergab sich aus den Beobachtungen des Versuches 19c.

Apparatur: Die Reaktion wurde in Stickstoffatmosphäre an der Hochvakuumapparatur durchgeführt. 250-ml-Rundkolben, Quecksilberrückschlagventil, Filtriergerät.

Durchführung: In einen 250-ml-Rundkolben wurden ca. 50 ml THF und 39 g (154 mMol) Diphenyldichlorsilan einkondensiert. Nach dem Auftauen wurde in den mit Stickstoff gefüllten Kolben die äquivalente Menge Natrium (7,2 g) (313 mMol) eingepresst und ein Quecksilberrückschlagventil aufgesetzt. Das Natrium zersetzte sich langsam unter Ausscheidung einer graphitfarbenen Substanz.

Im weiteren Verlauf der Reaktion färbte sich das Produkt braunschwarz. Die überstehende THF-Lösung war ebenfalls tiefdunkel gefärbt.

Nach ca. 2monatigem Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet.

Die in THF löslichen Bestandteile des schwarzbraun gefärbten Produktes wurden vom unlöslichen Anteil in einem geschlossenen Filtriergerät unter Stickstoffatmosphäre abgetrennt, wobei der Rückstand so lange mit trockenem THF gewaschen wurde, bis nichts mehr in Lösung ging. Die THF-Lösung war schwarzbraun, der Rückstand (NaCl) blau gefärbt.

Nach dem Abziehen des THF im Hochvakuum hinterblieb eine spröde dunkelbraune, glänzende Masse.

Der Filtrierrückstand - in der Hauptsache blaues Natriumchlorid - wurde nicht weiter aufgearbeitet.

Die braunschwarze Masse wurde in Äther wieder aufgenommen, wobei sich ein Teil mit tiefdunkler Farbe löste, während als Hauptmenge eine weisse Substanz zurückblieb. Diese wurde in einer geschlossenen Fritte (G II) von der Ätherlösung abgetrennt und noch mehrmals mit Äther gewaschen. Die Ausbeute an dieser Substanz betrug ca. 80%. Das so erhaltene Pulver war rein weiss und zeigte deutlich Glanzflächen. Unter dem Mikroskop waren winzige Kristalle zu erkennen. Aus THF oder Petroläther umkristallisiert konnten sehr schöne, farblose lange Kristalle erhalten werden (kristalliner Anteil).

Die dunkle Ätherlösung wurde am Hochvakuum von Äther befreit. Beim Abziehen der letzten Ätheranteile blähte sich die Substanz auf, wurde glasig spröde

und konnte mit einem Rührmagneten im Kolben leicht pulverisiert werden. Die Substanz zeigte dann glimmerpulverartiges Aussehen (Glimmerglanz) von gelbbrauner Farbe (amorpher Anteil). Sie enthielt kein Chlor mehr (Verbrennungsanalyse s. Versuch 27).

V Versuchsergebnis: Das bei der Kondensation von Diphenyldichlorsilan entstehende schwarzbraune, THF-lösliche Produkt besteht aus zwei Komponenten, einer gelbbraunen, glimmerartigen, ätherlöslichen (ca. 20 %) und einer farblosen, kristallinen, ätherunlöslichen Substanz (ca. 80 %). Die dunkle Färbung der Lösung rührt wie weiter unten gezeigt wird (Versuch 31) von Natrium-Verbindungen her.

Während das gelbbraune Produkt bei einer Temperatur wenig über 100°C zerfließt, schmilzt die kristalline Verbindung erst bei ca. 370°C.

Versuch 23

Verbrennungsanalyse des kristallinen Anteils aus Versuch 22

Die kristalline Substanz wurde zum Zwecke der Analyse nochmals in THF gelöst und unter Stickstoffatmosphäre durch eine G III-Fritte filtriert.

Die aus dieser Lösung auskristallisierte Substanz wurde reichlich mit trockenem Äther gewaschen, am Hochvakuum von Äther vollständig befreit und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Verbrennung wurde analog Versuch 10 im Sauerstoffstrom durchgeführt. Dauer der Verbrennung ca. 3½ Stunden.

	E	H ₂ O	CO ₂	SiO ₂	H	C	Si
	mg	mg	mg	mg	%	%	%
1)	30.2	15.0	90.1	9.1	5.56	81.42	14.08
2)	35.6	17.3	105.9	11.6	5.44	81.18	15.22
3)	34.3	17.3	100.0	+	5.64	79.57	+
				Mittelwert:	5.54	80.72	14.65

Theoretische Werte, berechnet für Ph₂Si: 5.53 79.07 15.40

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu niedrige Siliciumwert liessen vermuten, dass der Substanz noch etwas Äther anhaftete. Die Substanz wurde deshalb in einer grösseren Menge siedendem Petroläther nochmals umkristallisiert, dann vom Petroläther abfiltriert und nach dem Trocknen im Hochvakuum einer weiteren Verbrennung unterzogen.

+) Die Auswaage des SiO₂ misslang

++) Si wurde hier nicht bestimmt, da das Verbrennungsrohr zusätzlich mit CuO

	E mg	H ₂ O mg	CO ₂ mg	SiO ₂ mg	H %	C %	Si %
1)	49.3	24.3	142.9	++	5.52	79.10	++
2)	26.6	12.1	77.5	8.96	5.09	79.50	15.74
			Mittelwerte:		5.30	79.30	15.74

V Versuchsergebnis: Die gute Übereinstimmung der gefundenen (H gef. = 5.30%, C gef. = 79.30%, Si gef. = 15.74%) mit den für die Summenformel Ph_2Si berechneten Werten (H ber. = 5.53%, C ber. = 79.07%, Si ber. = 15.40%) lässt den Schluss zu, dass es sich bei dem kristallinen Produkt um eine nach der Reaktion zu erwartende Substanz der Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ handelt. Nach den Mittelwerten der beiden letzten Verbrennungen ergibt sich ein Verhältnis $\text{Ph} : \text{Si} = 2 : 1.02$

Versuch 24

Molekulargewicht der kristallinen Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ aus Versuch 22

a) Methode nach Rast

Durchführung: Kampfer wurde in ein Röhrchen eingeschmolzen und durch lang-sames Aufheizen in einem Wärmebad (konz. Schwefelsäure) der Schmelzpunkt bestimmt.

In gleicher Weise wurde der Schmelzpunkt des eingewogenen Gemisches (Kampfer + Substanz) ermittelt.

Einwaage an Kampfer = 132.3 mg
 " " $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ = 15.6 mg.

Fp. Kampfer mittel = 168.9°C
 Fp. Gemisch mittel = 164.0°C

Schmelzpunktserniedrigung ΔT = 4.9°C

Aus der Schmelzpunktserniedrigung ($\Delta T = 4.9^\circ\text{C}$) des Gemisches gegen den reinen Kampfer berechnet sich ein Molekulargewicht von:

$$M = \frac{40 \cdot 10^3 \cdot 0.0156}{0.1323 \cdot 4.9} = 963$$

Dieses gefundene Molekulargewicht ($M = 963$) entspricht einer Formel $(\text{Ph}_2\text{Si})_{5,3}$.

+) und ++) Siehe Anmerkung S. 109.

b) Kryoskopische Methode mit Bromoform als Lösungsmittel

Durchführung: Als Lösungsmittel wurde Bromoform verwendet, in dem sich die Substanz gut und klar auflöst.

Gemessen wurde der zeitliche Temperaturverlauf bei der Abkühlung von reinem Bromoform bzw. der Lösung von $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ in Bromoform. Aus der graphischen Darstellung der Abkühlungskurven wurde die Gefrierpunktserniedrigung ermittelt.

Einwaage an Bromoform = 49.287 g
 " " $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ = 0.1932 g

Die Temperaturwerte für reines Bromoform	2.492
	2.506
	2.492
Mittelwert =	2.4966

Die Temperaturwerte für die Lösung	2.456
	2.454
Mittelwert =	2.4550

Aus der Differenz beider Temperaturmittelwerte	2.4966
ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung	-2.4550
von	$\Delta T = 0.0416$

Das Molekulargewicht der Substanz berechnet sich hieraus zu:

$$M = \frac{14.4 \cdot 10^3 \cdot 0.1932}{49.287 \cdot 0.0416} = 1360, \text{ entsprechend einer Formel } (\text{Ph}_2\text{Si})_{7,4}$$

V Versuchsergebnis: Nach der Methode von Rast ergab sich, dass die Substanz aus 5.3 Monomereinheiten aufgebaut ist. Die kryoskopische Methode ergab 7.4 Einheiten pro Molekül. Im Mittel ergibt sich hieraus ein Wert von 6.35.

Gemessen an der Ungenauigkeit der Methode nach Rast und der von Lösungseffekten abhängigen kryoskopischen Methode ist der gefundene Mittelwert von 6.35 Einheiten pro Molekül oder das mittlere Molekulargewicht von 1161 gegen über einem theoretischen Wert von 1094 ein überzeugender Hinweis dafür, dass es sich bei dem aufgefundenen neuen Produkt um einen Siliciumsechsring der Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ handelt.

Dieses Ergebnis entspricht einem Fehler des gefundenen zum theoretischen Wert von ca. +6%.

Die kristalline ätherunlösliche Substanz ist somit 21 ein cyclisches Hexamer der Polymereinheit Ph_2Si , d.h. als das Dodekaphenylicyclohexan aufzufassen.

Versuch 25

Alkalische Zersetzung des Dodekaphenylcyclohexasilans $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ (H_A -Wert-Bestimmung)

Apparatur und Durchführung, wie im Versuch 17 beschrieben

161.5 mg (0.147 mMol) $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ wurden mit KOH-n-Hexanol zersetzt. Die Wasserstoffentwicklung ging nur langsam vor sich.

Die nach 24 Stunden entwickelte Wasserstoffmenge ergab sich aus folgenden Daten:

$$\begin{aligned} p &= 55.5 \text{ Torr} \\ T &= 294.3^\circ\text{K} \\ v &= 162.7 \text{ ml} \end{aligned}$$

zu 0.49 mMol H_2 .

V Versuchsergebnis: Pro Mol der eingesetzten Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ ($M = 1094$) hätten sich bei hydrolytischer Spaltung sämtlicher Si-Si-Bindungen 6 Mol Wasserstoff entwickeln müssen. Entstanden sind aber nur 3.3 Mol H_2 , d.h., dass etwa nur die Hälfte aller Si-Si-Bindungen gespalten wurde. Ob dies daran liegt, dass das Produkt bei der Analyse schon in oxydiertem Zustand - als $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1/2}]$ - vorlag (vgl. Versuche 26 und 28), oder daran, dass die Si-Si-Bindungen nicht vollständig hydrolysiert wurden, ist nicht mit völliger Sicherheit zu sagen. Wahrscheinlich ist das letztere der Fall, da die analysierte Substanz äußerlich nicht mit der Substanz von Versuch 26 identisch war.

Versuch 26

Oxydationsprodukt des Dodekaphenylcyclohexasilans

Setzt man die Kristalle des Dodekaphenylcyclohexasilans $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ einige Zeit der Luft einwirkung aus, so trüben sie sich und zeigen deutliche Verwitterungserscheinungen. Diese undurchsichtig gewordenen, seidig glänzenden, weissen Nadeln lösen sich aber in THF wieder vollständig auf und kristallisieren dann als eine luftbeständige, farblose Substanz wieder aus.

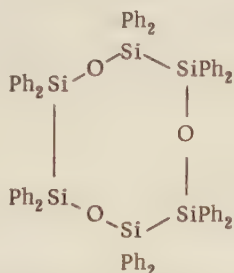
Eine aus siedendem Petroläther umkristallisierte Probe dieser Substanz gab bei der Verbrennung folgende Daten:

$$\begin{aligned} E &= 3.683 \text{ mg} \\ \text{H}_2\text{O} &= 2.020 \text{ mg}, & \% \text{ H} &= 6.14 \\ \text{CO}_2 &= 10.285 \text{ mg}, & \% \text{ C} &= 76.21 \end{aligned}$$

Diese gefundenen Werte entsprechen annähernd der Formel $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$

$$\text{H ber.} = 5.3\% \quad \text{C ber.} = 75.75\%.$$

Versuchsergebnis: Bei längerer Lufteinwirkung werden die Kristalle des Dodekaphenylcyclohexasilans durch Aufnahme von Sauerstoff in ein teilweise oxydiertes Produkt verwandelt. Der kristalline Habitus deutet auf eine einheitliche Substanz hin. Möglicherweise entsteht dabei durch Aufweitung des ursprünglichen Sechsringes ein heterogener Silicium-Sauerstoff-Ring folgender Struktur:



Jedoch liegt hierfür noch keine Molekulargewichtsbestimmung vor (vgl. Versuch 29).

Versuch 27

Verbrennungsanalyse des amorphen Anteils aus Versuch 22

Das gelbbraune, glimmerartige, ätherlösliche Produkt aus Versuch 22 enthielt kein Chlor mehr und wurde, um Aufschluss über seine Zusammensetzung zu erhalten, einer Verbrennungsanalyse (vgl. Versuch 10) unterzogen. Verbrennungsdauer ca. 3 Stunden.

	E	H ₂ O	CO ₂	SiO ₂	H	C	Si
	mg	mg	mg	mg	%	%	%
1.)	30.8	13.0	86.8	10.0	4.72	76.91	15.17
2.)	41.2	18.4	111.6	12.6	<u>5.00</u>	<u>73.92</u>	<u>14.29</u>
	Mittelwerte:				4.86	75.41	14.73

berechnet für (Ph₂Si)_x

gef.

berechnet für (Ph₂SiO_{1/2})_x

H% = 5.53
C% = 79.07
Si% = 17.40
O% = --

4.86
75.41
14.73
5.00

100.00

H% = 5.30
C% = 75.75
Si% = 14.14
O% = 4.21

Versuchsergebnis: Die Summe der Mittelwerte aus der Verbrennungsanalyse der amorphen Substanz ergibt sich zu 95,00%. Da die Substanz kein Chlor mehr enthält, sind die fehlenden 5,00% offensichtlich einem Gehalt an Sauerstoff zuzuschreiben. Wie der Vergleich der sauerstoff-freien Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ mit dem partiellen Oxydationsprodukt $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$ zeigt, entsprechen die gefundenen Prozent-Mittelwerte weit besser der letzteren Formel. Das Verhältnis $\text{Ph} : \text{Si} = 2 : 1$ hat sich im Verlaufe der Kondensation nicht verschoben. Aus den Verbrennungsdaten errechnet sich $\text{Ph} : \text{Si} = 2 : 1,01$. Die Verbindung war mit der Verbindung von Versuch 26, die dieselbe Bruttozusammensetzung besaß, nicht identisch.

Versuch 28

Alkalische Zersetzung der amorphen Substanz $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$ (H_A -Wert-Bestimmung)

Apparatur und Durchführung wie im Versuch 17 beschrieben.

167,9 mg (0,883 mMol) der Substanz $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$ wurden mit KOH-n-Hexanol zersetzt. Nach ca. 5 Stunden war die Wasserstoffentwicklung beendet.

Die Menge des entstandenen Wasserstoffs errechnet sich aus folgenden Werten:

$$\begin{aligned} p &= 48,0 \text{ Torr} \\ T &= 298,0^\circ\text{K} \\ v &= 161,4 \text{ ml} \end{aligned}$$

zu 0,42 mMol H_2 .

Versuchsergebnis: Pro Polymereinheit der eingesetzten Verbindung $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$ ist $\frac{1}{2}$ Mol H_2 zu erwarten. Der gefundene H_A -Wert von 0,48 Mol pro Mol Substanz entspricht gut der durch die Verbrennungsanalyse (Versuch 27) ermittelten Zusammensetzung der gelben, amorphen Substanz.

Versuch 29

Molekulargewicht der amorphen Substanz $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$

a) Kryoskopische Methode mit Benzol als Lösungsmittel
(Durchführung wie im Versuch 24b) beschrieben).

$$\begin{aligned} \text{Einwaage an Benzol} &= 26,370 \text{ g} \\ \text{" " } (\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x &= 0,2531 \text{ g.} \end{aligned}$$

Die Temperaturwerte für reines Benzol	1.010
	1.012
	1.016
	1.011
	1.014
	1.021

Mittelwert = 1.0140

Die Temperaturwerte für die Lösung	0.952
	0.954
	0.952
	0.955

Mittelwert = 0.9532

Aus der Differenz beider Temperaturmittelwerte 1.0140
ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung -0.9532

von $\Delta T = 0.0608$

Das Molekulargewicht der Substanz berechnet sich hieraus zu:

$$M = \frac{5.1 \cdot 10^3 \cdot 0.2531}{26.370 \cdot 0.0608} = 805, \text{ entsprechend einer Formel } (\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_{4,2}$$

b) Kryoskopische Methode mit Bromoform als Lösungsmittel
(Durchführung wie im Versuch 24b) beschrieben)

Einwaage an Bromoform = 72.25 g
" " $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$ = 0.2183 g

Die Temperaturwerte für reines Bromoform	3.442
	3.440
	3.439
	3.439
	3.442
	3.441

Mittelwert = 3.4405

Die Temperaturwerte für die Lösung	3.388
	3.387
	3.389
	3.386
	3.386
	3.384

Mittelwert = 3.3867

Aus der Differenz beider Temperaturmittelwerte	3.4405
ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung	<u>-3.3867</u>
von	$\Delta T = 0.0538.$

Das Molekulargewicht der Substanz berechnet sich hieraus zu:

$$M = \frac{14.4 \cdot 10^3 \cdot 0.2183}{72.25 \cdot 0.0538} = 809, \text{ entsprechend einer Formel } (\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_{4,2}.$$

c) Wiederholung der Molekulargewichtsbestimmung
(Durchführung wie im obigen Abschnitt b)

Einwaage an Bromoform	= 72.25 g
" " $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$	= 0.5370 g

Die Temperaturwerte für reines Bromoform	3.404
	3.405
	3.403
	<u>3.404</u>
Mittelwert =	3.4040

Die Temperaturwerte für die Lösung	3.259
	3.261
	3.259
	3.256
	<u>3.261</u>
Mittelwert =	3.2592

Aus der Differenz beider Temperaturmittelwerte	3.4040
ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung	<u>-3.2592</u>
von	$\Delta T = 0.1448$

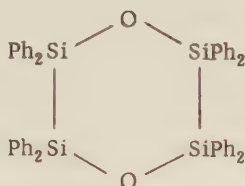
Das Molekulargewicht der Substanz berechnet sich hieraus zu:

$$M = \frac{14.4 \cdot 10^3 \cdot 0.537}{72.25 \cdot 0.1448} = 739.1, \text{ entsprechend einer Formel } (\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_{3,9}.$$

V Versuchsergebnis: Die gute Übereinstimmung aller drei Molekulargewichtsbestimmungen

	x
a)	4.2
b)	4.2
c)	<u>3.9</u>
Mittelwert =	4.1,

deren Mittelwert $\bar{x}$ sich zu 4.1 ergibt, lassen in Verbindung mit den Verbrennungsanalysen aus Versuch 27 und dem H_A -Wert aus Versuch 28 den Schluss zu, dass es sich bei der gelbbraunen Verbindung um ein Produkt mit einer Sechsringsformel folgender Art handelt:



$M_{\text{ber.}} = 761$ $M_{\text{gef.}} = 784$.

Die Verbindung war mit der in Versuch 26 beschriebenen Verbindung gleicher Bruttozusammensetzung nicht identisch, was vielleicht auf eine verschiedene Molekulargröße zurückzuführen ist.

Versuch 30

Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit einem Überschuss an Natrium-Suspension^{†)} in THF-Lösung

Apparatur: 250-ml-Kolben, Tropftrichter, Rückflusskühlung, G-III-Fritte, HV-Apparatur.

Durchführung: In einen mit Stickstoff gefüllten 250-ml-Rundkolben, dem ein Tropftrichter und Rückflusskühler aufgesetzt war, wurden 29.7 g (117 mMol) Diphenyldichlorsilan zu einer Suspension von 7.2 g Natrium (313 mMol) in ca. 150 ml THF unter Rühren zugetropft.

Der Versuch wurde unter strömendem Stickstoff durchgeführt. Während des Zutropfens des Chlorsilans erwärmte sich die Mischung. Es wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach 12stündiger Rühdauer hatte sich eine tief rotbraun gefärbte THF-Lösung und ein gelbbrauner harziger Rückstand gebildet, der nicht weiter untersucht wurde.

Eine Probe der braunen THF-Lösung wurde beim Schütteln an der Luft sofort gelb.

Nach dem Zersetzen dieser Probe mit verdünnter Natronlauge und anschließendem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure ergab sich mit Silbernitratlösung nur noch eine schwache Chloridreaktion.

^{†)} Die Natriumsuspension wurde durch Rühren in auf 110°C erhitztem Toluol hergestellt. Nach dem Erkalten wurde das Toluol dekantiert und die Suspension mit trockenem THF gewaschen und in THF wieder aufgenommen.

Zur vollständigen Umsetzung wurde die braune THF-Lösung noch weitere 24 Stunden gerührt.

Die grösste Menge der nun tief dunkelgefärbten THF-Lösung wurde über eine G-III-Fritte unter Stickstoff aus dem Reaktionskolben abgesaugt und das THF im Hochvakuum von der Substanz entfernt. Als Rückstand hinterblieb eine tiefdunkelrot, fast schwarz gefärbte Masse (Analyse s. Versuch 32). Der Rückstand wurde wieder in Äther gelöst. Er löste sich leicht und fast vollkommen mit dunkler Farbe wieder auf. Eine geringe Menge eines tiefroten, kristallinen Anteils war in Äther schwer löslich. Er wurde abgetrennt und gesondert untersucht (Versuch 37).

Versuchsergebnis: Bei der Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit einem Überschuss an Natriumsuspension in THF entsteht eine fast schwarzgefärbte Substanz, die sich in THF und Äther sehr leicht unter Bildung einer klaren, dunkelbraunen Lösung auflöst.

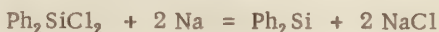
Versuch 31

Qualitative Versuche mit der dunklen Ätherlösung aus Versuch 30

- a) Die dunkle Ätherlösung, im Reagenzglas mit Wasser versetzt, wurde unter Aufschäumen sofort nach goldgelb entfärbt. Es wurde mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und filtriert.
Das Filtrat mit Silbernitrat versetzt, zeigte nur noch geringe Chloridreaktion.
- b) Ein paar Tropfen der braunen Ätherlösung wurden auf ein Uhrglas gebracht. Es trat sofort Entfärbung der Lösung nach hellgelb ein. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb eine leicht gelbgefärbte, glänzende, klebrige Masse zurück. Der Überzug war stark hydrophob, aber gegen Wasser nicht beständig. Er wurde unter leichter Blasenbildung undurchsichtig. Die Reaktion des überstehenden Wassers gegen Universal-pH-Papier war stark alkalisch.
- c) Durch die braune Lösung wurde HCl durchgeleitet. Es trat sofort Entfärbung nach hellgelb und Bildung eines weissen Niederschlages ein (NaCl). Die gelbe Ätherlösung wurde nach dem Zentrifugieren dekantiert und im Hochvakuum der Äther abgezogen. Als Rückstand zeigte sich eine spröde, hellgelbe Masse.
- d) Zu ca. 5 ml der braunen, ätherischen Lösung wurde Eisessig in Petroläther bis zur Entfärbung zugetropft. Beim Zutropfen des Eisessigs zeigte sich zunächst eine heftige Reaktion bis die braune Farbe verschwunden war. Dann wurde noch solange Eisessig zugegeben, bis die Lösung einen geringen Überschuss an Essigsäure aufwies. Hier fiel die Hauptmenge eines weissen Niederschlages (Natriumacetat) aus. Die Lösung war goldgelb gefärbt. Das Natriumacetat wurde abfiltriert und die Lösungsmittel im Hochvakuum vollkommen abgezogen. Es hinterblieb ein glasiger, gelber Rückstand, der sich wieder vollständig in Äther aufnehmen liess.

- e) Zu der braunen Ätherlösung wurde eine Lösung von Jod in Xylol bis zur Entfärbung zugetropft. Es trat ein weisser Niederschlag auf, der sich im Wasser auflöste und mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag ergab (NaJ).
- f) In einem zugeschmolzenen Kölbchen wurde die braune Ätherlösung einige Stunden auf 120°C erhitzt. Es trat keine Farbänderung ein. Mehrere Stunden starker UV-Bestrahlung ausgesetzt, ergab sich ebenfalls keine Entfärbung.
- g) Durch die braune Lösung wurde trockener Sauerstoff durchgeleitet. Die Lösung hellte sich hierbei auf. Es fiel aber kein Niederschlag aus. Nach dem Einengen ergab sich eine dickflüssige, rotbraune, klare Lösung.
- h) Mit Quecksilber versetzt und unter Stickstoff längere Zeit aufbewahrt trat selbst nach 14 Tagen noch keine Entfärbung der Lösung auf.

V Versuchsergebnis: Die dunkle Ätherlösung ist praktisch chloridfrei (a), d.h. es hatte sich alles Diphenyldichlorsilan mit Natrium gemäss der Gleichung



umgesetzt. Die starke Alkalität der Lösung (b) ist auf Natrium zurückzuführen, das in leicht hydrolysierbarer Bindung (z.B. als Si-Na) vorliegen muss. Mit HCl fällt aus der Lösung NaCl (c), mit Eisessig Natriumacetat (d) und mit Jod NaJ (e) aus. Die intensiv dunkle, gegen Hitze und UV-Licht (f) beständige Farbe der Lösung lässt beständige Verbindungen vermuten. Gegen Sauerstoff ist die braune Lösung nicht beständig (g). Mit Quecksilber tritt keine Entfärbung der Lösung unter Amalgambildung auf. Die dunkle Farbe der Lösung konnte somit nicht durch "gelöstes" metallisches Natrium verursacht sein, sondern ist offensichtlich auf Na-Si-Verbindungen zurückzuführen.

Versuch 32

Bestimmung des Natriumgehaltes des braunschwarzen Kondensationsproduktes aus Versuch 30

Durchführung: a) Die Substanz wurde unter Stickstoff in einen 250-ml-Messkolben eingewogen, mit Methanol und Wasser zersetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Jeweils 50 ml dieser methanolisch-wässrigen Lösung wurden mit 1/10n HCl titriert:

Einwaage	Verbrauch an 1/10n HCl	Indikator
(Ph ₂ Si) _x Na _y 918 mg	3.34 ml	Methylrot
	3.41 ml	Bromthymolblau

Mittelwert = 3.37 ml (= 38.7 mg Na),

entsprechend einem Natriumgehalt der eingewogenen Substanz von 4.22%.

b) In zwei weiteren Bestimmungen wurde die natriumhaltige Substanz in einen 100-ml-Messkolben eingewogen, der dann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt wurde.

Zur Titration mit 1/100n HCl wurden jeweils 10 ml entnommen und gegen eine Vergleichslösung des Mischindikators Methylrot + Bromthymolblau titriert:

Einwaage	Verbrauch an 1/100n HCl
$(\text{Ph}_2\text{Si})_x\text{Na}_y$ 191.2 mg	3.50 ml
	<u>3.60 ml</u>
	Mittelwert = 3.55 ml = 8.16 mg Na (= 4.27% Na).
306.5 mg	5.70 ml
	<u>5.66 ml</u>
	<u>5.69 ml</u>
Mittelwert = 5.683 ml = 13.07 mg Na (= 4.26% Na).	

c) Um zu prüfen, ob der Natriumgehalt durch längere Einwirkung von Natriumsuspension auf die Lösung zunimmt, wurde eine weitere Probe erst nach 3monatiger Einwirkungsdauer analysiert.

Durchführung wie in b).

Einwaage	Verbrauch an 1/100n HCl
$(\text{Ph}_2\text{Si})_x\text{Na}_y$ 495.1 mg	9.35 ml
	<u>9.50 ml</u>
	<u>9.28 ml</u>
Mittelwert = 9.376 ml = 4.35% Natrium	

Versuchsergebnis: Das Kondensationsprodukt aus Versuch 30 enthält gemäss den Bestimmungen von a) (4.22%) und b) (4.27% und 4.26%) im Durchschnitt 4.25% Natrium.

Der Natriumgehalt der Substanz nahm nach drei weiteren Monaten Einwirkungsdauer der Natriumsuspension nur unwesentlich um 0.1% zu (Bestimmung c).

Aus den Analysen errechnet sich ein Molverhältnis $\text{Ph}_2\text{Si} : \text{Na} = 3 : 1.05$, entsprechend einer Bruttozusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$.

Versuch 33

Alkalische Zersetzung der Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ aus Versuch 30
(H_A -Wert-Bestimmung)

Apparatur und Durchführung wie in Versuch 17 beschrieben.

1.262 g (= 4.25% Na = 2.47 mMol Na) der Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ wurden mit ca. 10 ml Wasser zersetzt. Dabei trat heftige Wasserstoffentwicklung ⁺ auf. Dieser spontan entwickelte Wasserstoff ergab sich aus folgenden Werten

$$\begin{aligned} p &= 59.2 \text{ Torr} \\ T &= 292.6^\circ\text{K} \\ v &= 375.5 \text{ ml} \end{aligned}$$

zu 1.22 mMol H_2 , entsprechend $1.22 : 2.47 = 0.49$ Mol H_2 pro Mol des enthaltenen Natriums.

Beim Zugeben von KOH-n-Hexanol-Lösung in den Zersetzungskolben trat nochmals heftige Wasserstoffentwicklung auf.

Der gesamte aus dem Natrium und aus den Si-Si-Bindungen entwickelte Wasserstoff ergab sich aus folgenden Daten:

$$\begin{aligned} p &= 191.0 \text{ Torr} \\ T &= 292.8^\circ\text{K} \\ v &= 379.4 \text{ ml} \end{aligned}$$

zu 3.97 mMol H_2 .

Auf die Spaltung der in der Substanz vorhandenen Si-Si-Bindungen entfallen somit $(3.97 \text{ mMol} - 1.22 \text{ mMol}) = 2.75 \text{ mMol}$ Wasserstoff, entsprechend 0.37 Mol H_2 pro Ph_2Si -Einheit (ber. 1 Mol H_2).

Die Entwicklung von $\frac{1}{2}$ Mol H_2 je Mol $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ bei der Einwirkung von Wasser spricht für eine Reaktion nach der Bruttogleichung



Die weitere Entwicklung von rund 0.4 Mol H_2 je Ph_2Si -Einheit bei der anschließenden Behandlung mit KOH-n-Hexanol-Lösung zeigt, dass weniger als die Hälfte des bei Spaltung aller Si-Si-Bindungen zu erwartenden Wertes von 1 Mol H_2 je Ph_2Si -Einheit:



in Freiheit gesetzt wird. Die Si-Si-Bindungen des Polydiphenylsilens $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ werden also unter den angewandten Bedingungen offensichtlich nur schwer und unvollständig aufgespalten. Das Ergebnis spricht für eine alkalibeständige Oxydationsstufe $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_x$, falls nicht schon vor der Analyse eine Oxydation zu dieser Stufe stattgefunden hatte, welche gemäss Versuch 28 noch $\frac{1}{2}$ Mol H_2 je Polymereinheit entwickelt.

+) Die Wasserstoffentwicklung wurde in zwei Stufen durchgeführt. Mit HOH wurde aus dem Natrium, mit KOH-n-Hexanol aus den Si-Si-Bindungen Wasserstoff entwickelt.

Versuch 34

Einwirkung von Brom auf die Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ aus Versuch 30

Durchführung: 1.614 g der Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ - nach den Bestimmungen aus Versuch 32 enthielt sie 4.25% = 68.6 mg = 2.98 mmol Na - wurden unter Stickstoff in einen 100-ml-Kolben eingewogen und in 50 ml trockenem Benzol gelöst (schwarzbraune, klare Lösung). Dann wurden aus einer Burette 14.90 ml (1 ml = 31 mg Br) = $31 \cdot 14.9 = 462.0$ mg = 5.78 mmol Br einer benzolischen Bromlösung zutropft.

Beim Zutropfen der Bromlösung entstand ein gallertiger weißer Niederschlag. Dabei entfärbte sich die schwarzbraune Lösung nach gelb.

Der gallertige Niederschlag wurde mittels einer Fritte unter Stickstoff abfiltriert, mit Benzol nachgewaschen und bezüglich seines Bromgehaltes untersucht (Analyse A).

Das Filtrat enthielt die benzollöslichen Bestandteile des Reaktionsproduktes. In ihm wurde ebenfalls der Bromgehalt bestimmt (Analyse B).

A) Analyse des gallertigen Niederschlages

Der mittels einer Fritte abfiltrierte und mit Benzol ausgewaschene Niederschlag wurde zunächst noch mehrmals mit Äther gewaschen. Das Filtrat (Wasch-äther) enthielt nur sehr wenig (3.2 mg = 0.04 mmol Br) mit Silbernitrat fällbares Brom, das wahrscheinlich aus einer geringen Menge einer Si-Br-haltigen, löslichen Substanz stammte.

Der Niederschlag wurde zusammen mit der Fritte (Gewicht der leeren Fritte = 47.1152 g) am Hochvakuum von Äther vollständig befreit und gewogen (= 47.4675 g). Der Rückstand ergab sich zu $47.4675 - 47.1152 = 352.3$ mg. Nach dem Herauslösen des enthaltenen NaBr mit Wasser wurde die Fritte abermals am Hochvakuum scharf getrocknet und wieder gewogen (= 47.1280 g). Es hatten sich somit $47.4675 - 47.1280 = 339.5$ mg des Rückstandes in Wasser gelöst (wässrige Lösung). Die Lösung war schwach sauer (pH = 4.5).

Auf der Fritte blieb eine kleine Menge einer braunen, hydrophoben Masse (Si-haltig) zurück, die sich leicht in Aceton löste und deren Gewicht 12.8 mg betrug. Sie enthielt kein hydrolysierbares Brom mehr.

Titration der wässrigen Lösung

Die Lösung (pH = 4.5) wurde in einen 100-ml-Messkolben übergeführt und jeweils 10 ml mit 1/10n AgNO_3 -Lösung nach Fajans titriert:

$$\begin{array}{rcl} \text{Verbrauch an } 1/10n \text{ AgNO}_3 & = & 3.26 \text{ ml} \\ & & 3.28 \text{ ml} \\ & & \underline{3.28 \text{ ml}} \end{array}$$

$$\text{Mittelwert} = 3.273 \text{ ml entsprechend}$$

einer insgesamt gefundenen Brommenge von 261.3 mg = 3.27 mMol Br.

Von diesen 3.27 mMol Br können maximal naturgemäss nur 2.98 mMol = 307 mg als NaBr vorliegen. Die Differenz von 3.27 mMol - 2.98 mMol = 0.29 mMol = 23.2 mg Br muss anderer Herkunft sein, d.h. von den 339.5 mg des in Wasser gelösten Rückstandes waren 307.0 mg NaBr, auf den Rest von 339.5 mg - 307.0 mg = 32.5 mg entfallen noch 23.2 mg Brom.

Wegen der schwach sauren Reaktion der wässrigen Lösung (pH = 4.5, s. oben), ist anzunehmen, dass das restliche Brom als HBr (= 23.5 mg) vorlag, das wahrscheinlich aus der braunen hydrophoben Masse (s. oben) durch Hydrolyse der in ihr vorhandenen Si-Br-Bindungen entstanden war. Der bromfreie Rückstand wurde, wie oben bereits angeführt, zu 12.8 mg bestimmt.

Die an der Gewichtsbilanz fehlenden 9 mg (32.5 mg - 23.5 mg (HBr) = 9.0 mg) sind entweder Analysenfehlern zuzuschreiben, oder die wässrige Lösung enthielt ausser NaBr und HBr noch andere lösliche Bestandteile. In dem gallertigen, benzolunlöslichen Niederschlag fanden sich somit als hydrolysiertes, mit AgNO₃-Lösung fällbares Brom

$$\begin{array}{l} 2.98 \text{ mMol Br (als NaBr)} \\ 0.29 \text{ mMol Br (als HBr, aus Hydrolyse von Si-Br)} \\ \underline{0.04 \text{ mMol Br (aus Waschäther, aus Hydrolyse von löslichem Si-Br)}} \\ = 3.31 \text{ mMol Br.} \end{array}$$

B) Analyse der Benzollösung

Das Filtrat, das die benzollöslichen Bestandteile des Reaktionsproduktes enthielt (s. S.122), wurde am Hochvakuum von Benzol befreit.

Das abgezogene Benzol enthielt nur wenig mit Silbernitrat fällbares Brom (0.19 mMol = 15.2 mg Br). Da die durch Einwirkung von Brom auf das eingesetzte siliciumhaltige Produkt (Ph₂Si)₃Na eventuell entstandenen Bromsilane sicher nicht flüchtig sind, konnte es sich hierbei nur um elementares Brom (Br₂), das sich nicht umgesetzt hatte, oder um HBr handeln, das durch teilweise Substitution des Wasserstoffs der Phenylgruppen entstanden war. Da aber das abgezogene Benzol vollkommen farblos war, muss die Anwesenheit von elementarem Brom ausgeschlossen werden.

Der benzolfreie Rückstand bestand aus einer braungelben Masse. Sie wurde in Aceton gelöst und in einen 100-ml-Messkolben übergeführt.

Zur Hydrolyse der in der gelösten Substanz enthaltenen Si-Si-Bindungen wurden 50 ml einer 1/10n NaOH-Lösung im Überschuss zugegeben und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Es entstand neben einer an der Wand des Kolbens haftenden, klebrigen Masse eine weisse, milchige Suspension.

In dieser Suspension wurde das durch Hydrolyse der Si-Br-Bindungen nach der Gleichung



erhaltene NaBr auf zweifache Weise bestimmt. Einmal wurde die alkalische Lösung mit 1/10n HCl zurücktitriert, das andere Mal die mit verdünnter Salpetersäure neutralisierte Lösung nach Fajans mit AgNO_3 titriert.

1) Titration mit HCl

Die alkalische Lösung wurde in Anteilen zu je 10 ml mit 1/10n HCl zurücktitriert:

Verbrauch an 1/10n HCl	=	3.57 ml
		3.59 ml
		<u>3.57 ml</u>
Mittelwert	=	3.577 ml

Zur Neutralisation der gesamten 100 ml alkalischen Lösung waren somit 35.77 ml 1/10n HCl erforderlich, d.h. von den 50 ml 1/10n NaOH-Lösung wurden danach $50.00 \text{ ml} - 35.77 \text{ ml} = 14.23 \text{ ml}$ bei der Hydrolyse verbraucht, entsprechend einer gefundenen Brommenge von $1.42 \text{ mMol} = 114 \text{ mg Br}$.

2) Titration nach Fajans

Jeweils 10 ml der alkalischen Lösung wurden nach Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure mit 1/10n Silbernitratlösung nach Fajans titriert:

Verbrauch an 1/10n AgNO_3	=	1.52 ml
		<u>1.52 ml</u>
Mittelwert	=	1.52 ml entsprechend

einer Brommenge von $1.52 \text{ mMol} = 121 \text{ mg Br}$.

Als Mittelwert aus den beiden Bestimmungen ergibt sich für den Bromgehalt (hydrolysierbares Brom) des benzolfreien Rückstandes eine Menge von $1.47 \text{ mMol} = 118 \text{ mg Br}$.

In der benzolischen Lösung fanden sich somit als hydrolysierbares, mit Silbernitratlösung fällbares Brom

0.19 mMol Br (im abdestillierten Benzol, als HBr aus C-H)

1.47 mMol Br (aus Si-Br)

= 1.66 mMol Br.

Die quantitative Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab folgende Aufteilung des Broms:

5.78 mMol Br waren eingesetzt.

2.98 mMol Br wurden als NaBr wiedergefunden,

1.47 mMol

+ 0.29 mMol

+ 0.04 mMol

= 1.80 mMol Br entstammen der Hydrolyse gebildeter Si-Br-Bindungen,

0.19 mMol Br waren noch im Benzol enthalten.

Nimmt man an, dass diese 0.19 mMol Br als HBr vorlagen, dann kann dieser Bromwasserstoff nur aus der Reaktion des Broms mit dem Wasserstoff der Phenylreste des eingesetzten Polysilens stammen:



Demzufolge müssen nochmals 0.19 mMol Br als nicht hydrolysierbares Brom (C-Br) in Rechnung gestellt werden.

Als Summe des wiedergefundenen Broms ergeben sich somit:

2.98 mMol Br (als NaBr)

1.80 " " (als Si-Br)

0.19 " " (als H-Br)

0.19 " " (als C-Br)

= 5.16 mMol Br.

Da 5.78 mMol Br eingesetzt waren, wurden 5.78 mMol - 5.16 mMol = 0.62 mMol = 10.7 Mol-% Br von der Analyse nicht erfasst (= nicht hydrolysierbares Brom), so dass sich folgende endgültige Verteilung des Broms ergibt:

2.98 mMol Br (als NaBr)	51.6%	des angewandten Broms
1.80 " " (als Si-Br)	31.1%	" " "
0.19 " " (als HBr)	3.3%	" " "
0.81 " " (als C-Br)	14.0%	" " "

Hiernach reagierten die nach quantitativer Ablösung des Natriums gemäss



noch vorhandenen $5.78 - 2.98 = 2.80$ mMol Br mit dem Polyphenylsilen $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ unter Aufspaltung von Si-Si-, C-H- und C-Si-Bindungen, wodurch Si-Br-Verbindungen (64% des überschüssigen Broms), HBr (7%) und C-Br-Verbindungen (29%) entstanden (vgl. S. 51).

Versuch 35

Molekulargewicht der Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ aus Versuch 30

Durchführung: Wie in Versuch 24b) beschrieben. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet, in dem sich die Substanz mit dunkelbrauner Farbe gelöst.

Einwaage an Benzol	=	43.910 g
" " Substanz	=	1.575 g

Die Temperaturwerte für reines Benzol	1.443
	1.452
	1.455
	1.448
Mittelwert	= 1.4495

Die Temperaturwerte für die Lösung	0.950
	0.950
	0.955
	0.9516
Mittelwert	= 0.9516

Aus der Differenz beider Temperaturmittelwerte	1.4495
ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung	-0.9516
von	$\Delta T = 0.4979$

Das Molekulargewicht der Substanz berechnet sich hieraus zu:

$$M = \frac{5.1 \cdot 10^3 \cdot 1.575}{43.91 \cdot 0.4979} = 367.4.$$

Bei 12stündigem Rühren der Lösung mit 4 ml Quecksilber entfärbte sich die dunkle benzolische Lösung nach Gelb hin. Die von Quecksilber abfiltrierte Lösung (Quecksilber ist gemäss S. 119 bei Luftausschluss ohne Einwirkung auf die Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$) zeigte jetzt eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.6676°C , was gemäss

$$M = \frac{5.1 \cdot 10^3 \cdot 1.575}{43.91 \cdot 0.6676} = 274 \quad \text{ein Molekulargewicht von 274 ergibt.}$$

Versuchsergebnis: Nach den Überlegungen im allgemeinen Teil (S.44f.) kommt der Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ die Molekulargröße $(\text{Ph}_2\text{Si})_6\text{Na}_2$ zu, für die sich ein Molekulargewicht 1139.6 berechnet. Da der gefundene Wert (367.4) ein Drittel dieses Wertes ist ($1139.6 : 3 = 379.9$), muss man annehmen, dass die Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Si})_6\text{Na}_2$ in benzolischer Lösung vollständig gemäss



dissoziiert ist.

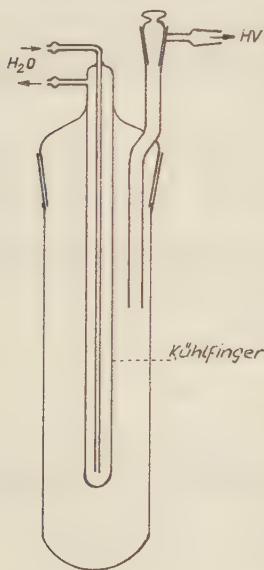
Bei längerem Rühren an der Luft (Gelbfärbung) zerfällt die Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Si})_6\text{Na}_2$ offenbar gemäss



(vgl. auch Versuche 36 und 38), da jetzt das gefundene Molekulargewicht (274) ein Viertel des Molekulargewichts von $(\text{Ph}_2\text{Si})_6\text{Na}_2$ beträgt ($1139.6 : 4 = 285$), wie man dies für eine Mischung von $(\text{Ph}_2\text{Si})_4'' + 2\text{Na}^+ + (\text{Ph}_2\text{Si})_2$ erwarten müsste. Die Polysilenmoleküle $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ liegen dabei möglicherweise in oxydierter Form vor. In Versuch 40 wird eine gelbe Verbindung der Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_4\text{Na}_2$ beschrieben.

Versuch 36 Sublimation der Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ aus Versuch 30

Apparatur: Sublimationsfalle (s. Abb. 11), Hochvakuumapparatur.



Durchführung: Ein Teil der schwarzgefärbten, spröden Masse aus Versuch 30 wurde unter Stickstoff in eine Sublimationsfalle übergeführt.

Nach dem Anlegen des Hochvakuums wurde mittels eines Paraffinbades langsam erwärmt.

Bei 90-100°C destillierte eine schwerflüchtige Flüssigkeit ab. Sie wurde nicht weiter untersucht. Der verbleibende Rückstand war ein trockenes, braunschwarzes Pulver. Etwa die Hälfte davon wurde gesondert untersucht (vgl. Versuch 38). Der Rest wurde zu weiterer Pyrolyse verwendet.

Bei ca. 150°C schied sich am Kühlfinger eine farblose, kristalline Substanz ab (Substanz A).

An der Glasinnenwand des Sublimiergefäßes bildeten sich ebenfalls Kristalle in rosettenförmiger Anordnung (Substanz A).

Bei 190-200°C schmolz die schwarze Masse zusammen (Substanz B).

Abb. 11

Verbrennungsanalyse der kristallinen Substanz (Substanz A)

E	H ₂ O	CO ₂	H	C
mg	mg	mg	%	%
1.645	1.000	5.000	6.80	82.95

Für die Formel Ph_2Si errechnen sich für C = 79,07%, für H = 5,53%.

Verbrennungsanalyse des schwarzen Rückstandes (Substanz B)

Aus der Verbrennungsanalyse des schwarzen Rückstandes war nur der erhaltene Wasserstoffwert brauchbar, da der Verbrennungsrückstand noch erhebliche Mengen an Kohlenstoff enthielt (SiC).

$$E = 50.2 \text{ mg} \quad \text{H}_2\text{O} = 19.4 \text{ mg} \quad \% \text{H} = 4.32.$$

Siliciumanalyse des schwarzen Rückstandes (Substanz B)

Die Substanz wurde in einem Platintiegel mit konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure digeriert. Nach dem Abbrauchen wurde das Gemisch aus $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ quantitativ in einen 1 A-Filtertiegel übergeführt, das Na_2SO_4 mit Wasser vollständig ausgewaschen und aus dem Glührückstand (SiO_2) der Siliciumgehalt errechnet.

$$E = 148.5 \text{ mg}$$

$$\text{Glührückstand (SiO}_2\text{)} = 40.6 \text{ mg}, \% \text{Si} = 12.75.$$

Bestimmung des Natriumgehaltes des schwarzen Rückstandes (Substanz B)

Die Substanz wurde in einen 100-ml-Messkolben eingewogen und mit 5 ml Aceton zersetzt (Wasserstoffentwicklung).

Die Substanz löste sich in Aceton vollständig auf, wobei eine gelbe Lösung entstand. Beim Auffüllen mit Wasser bis zur Marke bildete sich eine milchige Emulsion.

In Anteilen zu je 10 ml wurde die alkalische Lösung mit 1/10n HCl gegen Methylrot titriert:

$$E = 257.5 \text{ mg}$$

$$\begin{aligned} \text{Verbrauch an 1/10n HCl} &= 0.94 \text{ ml} \\ &0.92 \text{ ml} \\ &\underline{0.94 \text{ ml}} \end{aligned}$$

Mittelwert = 0.933 ml, entsprechend einem Natriumgehalt der Substanz von 21.5 mg = 8,3%.

Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes des schwarzen Rückstandes aus der %-Differenz:

% H _{gef.}	=	4.32	
% Si _{gef.}	=	12.75	% C aus Differenz = 74.63%.
% Na _{gef.}	=	8.30	
		25.37	

Aus den vorliegenden Werten ergibt sich ein Atomverhältnis

$$\text{C} : \text{H} : \text{Si} : \text{Na} = 6.21 : 4.29 : 0.45 : 0.36,$$

entsprechend der Summenformel $\text{C}_{1,3,6}\text{H}_{9,4}\text{SiNa}_{0,8} = (\text{C}_{6,8}\text{H}_{4,7})_2\text{SiNa}_{0,8}$.

Versuchsergebnis: Das nach Versuch 30 erhaltene Reaktionsprodukt $(\text{Ph}_2\text{Si})_3\text{Na}$ ergibt beim Erhitzen auf ca. 150°C sublimierbare, farblose Kristalle, die bei 250°C noch nicht schmolzen und deren Verbrennungsanalyse der Zusammensetzung Ph_2Si nahekommt und wahrscheinlich identisch mit $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ ist.

Der grössere Anteil ist bei dieser Temperatur nicht flüchtig und bleibt als spröde, schwarze, glänzende Masse zurück. Sie löst sich in Aceton mit gelber Farbe unter Wasserstoffentwicklung (H_2 aus Aceton + Na) wieder vollständig auf. Ihre ungefähre Zusammensetzung wurde zu $(\text{Ph}_2\text{Si})\text{Na}$ ermittelt. Der Anstieg des Natriumanteils von vorher 4 auf 8% ist bedingt durch das Absublimieren natriumfreier Substanz Ph_2Si .

Der Kohlenstoffwert ist unsicher, da er aus der Differenz der gef. %-Werte gegen 100% bestimmt wurde.

Versuch 37

Untersuchung des in Äther schwerlöslichen Anteils aus Versuch 30

Der tiefrote in Äther schwerlösliche kristalline Rückstand aus Versuch 30 wurde unter Stickstoffatmosphäre mit Äther gewaschen, darauf am Hochvakuum der Äther wieder vollständig abgezogen und mit dem roten Produkt sowohl qualitative als auch quantitative Untersuchungen angestellt.

Qualitative Versuche:

- an der Luft tritt augenblicklich Selbstentzündung der Substanz ein, wobei weisse Rauchschwaden entstehen. Als Rückstand verbleibt eine schwarze, verkohlte Masse.
- bei langsamer Oxydation mit Luft ändert sich die Farbe von rot über blass rosa nach hellgelb. Die hellgelbe Masse wird an der Luft weich und klebrig.

- c) mit Wasser tritt unter Aufschäumen Entfärbung nach hellgelb ein. Die gelbe Masse ist stark hydrophob und wird von Wasser nicht gelöst. Die wässrige Schicht ist stark alkalisch.

Quantitative Versuche:

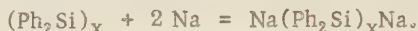
Bestimmung des Natriumgehaltes: Die rote Substanz wurde in einen 100 ml-Messkolben eingewogen. Beim Zugabe von Methanol löste sie sich unter starker Gasentwicklung auf. Beim Auffüllen des Kolbens mit Wasser bis zur Marke entstand eine milchige Suspension. In Anteilen zu je 25 ml wurde die alkalische Lösung mit 1/10n HCl-Lösung gegen Methylrot titriert:

$$E = 72.0 \text{ mg}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Verbrauch an } 1/10n \text{ HCl} & = & 1.00 \text{ ml} \\ & & \underline{1.02 \text{ ml}} \end{array}$$

Mittelwert = 1.01 ml entsprechend einem Natriumgehalt der roten Substanz von 9.3 mg Na = 12.9% Na.

Versuchsergebnis: Das kristalline Aussehen der Substanz lässt eine einheitliche Verbindung vermuten. Da sie durch Einwirkung von überschüssigem Na auf Ph_2SiCl_2 gebildet wird, liegt es nahe, eine Si-Si-Spaltung des primär gebildeten Polydiphenylsilens anzunehmen:



Hiernach ist ein natriumhaltiges Diphenylsilan $\text{Na}(\text{Ph}_2\text{Si})_x\text{Na}$ zu erwarten.

Aus dem Natriumgehalt ergibt sich für dieses Silen das Verhältnis $(\text{Ph}_2\text{Si}) : \text{Na} = 1 : 1.17$, gemäss einer Bruttoformel $(\text{Ph}_2\text{Si})\text{Na}$, welche gemäss Obigem zu verdoppeln wäre:



Versuch 38

Untersuchung der braunschwarzen Substanz aus Versuch 36 nach Abzug flüchtiger Bestandteile bei 100°C

In Versuch 36 wurde ein Teil des Kondensationsproduktes aus Versuch 30 (das nach Versuch 32 4.25% Na enthielt), einige Stunden am Hochvakuum auf 90 bis 100°C erhitzt. Dabei konnte eine schwerflüchtige Flüssigkeit abgezogen werden, die wohl ein Polysilen $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ darstellte. Als Rückstand hinterblieb ein bronzefarbenes, trockenes Pulver, das an der Luft sofort klebrig wurde und sich nach hellgelb entfärbte. In Benzol löste sich die braunschwarze Substanz wieder vollständig auf.

Das natriumbaltige, trockene Produkt wurde hinsichtlich seines Silicium- und Natriumgehaltes analysiert.

Bestimmung des Siliciumgehaltes:

96.9 mg des dunkelbraunen Pulvers wurden mit wenig Aceton in eine Platinschale übergeführt. Unter Wasserstoffentwicklung löste sich die gesamte Masse zu einer gelben Lösung auf.

Nach Zusatz von konz. Schwefelsäure wurde langsam abgeraucht und dann mässig geglüht.

Der weisse Rückstand ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) wurde mit verd. HCl quantitativ in einen 1 A-Filtertiegel gespült und solange mit verdünnter HCl gewaschen, bis im Filtrat kein Sulfat mehr nachweisbar war.

Nach dem Glühen im Muffelofen bei 1000°C wurde Silicium als Siliciumdioxid ausgewogen:

E	=	37.4 mg
SiO_2	=	12.2 mg
% Si	=	15.24

Für ein Produkt der Bruttoformel $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$ errechnet sich ein Siliciumgehalt von 14.5%.

Bestimmung des Natriumgehaltes:

In einen 100-ml-Messkolben wurden 74.0 mg der bronzefarbenen Substanz eingewogen, mit wenig Aceton vollständig aufgelöst, und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Es entstand eine milchige Suspension.

Jeweils 25 ml dieser Suspension wurden mit 1/10n HCl gegen Methylrot als Indikator titriert.

Substanz	Verbrauch an 1/10n HCl pro 25 ml der Lösung
NaOH	0.47 ml
	0.48 ml
	<u>0.48 ml</u>

Mittelwert = 0.476 ml, entsprechend insgesamt 4.4 mg

Na = 5.92% Na. Daraus errechnet sich ein Molverhältnis $\text{Ph}_2\text{Si} : \text{Na} = 2 : 1$, entsprechend einer Bruttoformel $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$ in Form der Verbindung $\text{Na}(\text{Ph}_2\text{Si})_4\text{Na}$.

Versuch 39

Alkalische Zersetzung der braunschwarzen Substanz $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$
aus Versuch 38 (H_A -Wert-Bestimmung)

Apparatur und Durchführung, wie im Versuch 17 beschrieben.

Die Wasserstoffentwicklung wurde in zwei Stufen durchgeführt. Mit Wasser (1. Stufe) wurde die Natriumverbindung hydrolysiert, mit KOH-n-Hexanolllösung (2. Stufe) die Si-Si-Bindungen gespalten (vgl. Versuch 34).

1. Stufe: E = 89.3 mg (= 5.29 mg Na = 0.230 mMol Na)
 T = 298.4°K
 p = 16.3 Torr
 v = 131.7 ml.

Der nach Zugabe von Wasser aus dem Produkt entwickelte Wasserstoff ergab sich aus diesen Werten zu 0.115 mMol H_2 , entsprechend $\frac{1}{2}$ Mol H_2 je Mol $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$.

2. Stufe: (gesamter entwickelter Wasserstoff)

 T = 298.4°K
 p = 41.0 Torr
 v = 132.4 ml, entsprechend 0.292 mMol H_2 .

Auf die Spaltung der in der Substanz enthaltenen Si-Si-Bindungen entfielen somit $0.292 \text{ mMol} - 0.115 \text{ mMol} = 0.177 \text{ mMol } \text{H}_2$, entsprechend 0.39 Mol H_2 pro Ph_2Si -Einheit.

Versuchsergebnis: Es wurde mit Wasser wieder (vgl. Versuch 33) $\frac{1}{2}$ Mol H_2 je Grammatom Natrium entwickelt, was in Analogie zu dort eine Bruttogleichung



ergibt. Die Spaltung der Si-Si-Bindungen bei der anschliessenden Behandlung mit KOH-n-Hexanolllösung lieferte wieder wie bei Versuch 33 weniger als die Hälfte des zu erwartenden Wasserstoffs (0.4 Mol statt 1 Mol je Ph_2Si -Einheit). Auch hier lässt sich also eine starke Resistenz der Si-Si-Bindungen des Polyphenylsilens gegenüber alkalischer Verseifung erschliessen, falls nicht schon vor der Hydrolyse eine Oxydation zur Oxydationsstufe $\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2}$ stattgefunden hatte, welche nur $\frac{1}{2}$ Mol H_2 je Ph_2Si -Einheit entwickeln kann (vgl. Versuch 28).

Versuch 40

Versuch zur Isolierung der natriumhaltigen Verbindungen, die durch Einwirkung eines Überschusses an Natrium auf Diphenyldichlorsilan entstehen

Durchführung: Ein nach Versuch 30 erhaltenes Reaktionsgemisch (dunkelrotbraune

THF-Lösung) wurde vom Unlöslichen - in der Hauptsache NaCl - unter Stickstoff abfiltriert und dann am Hochvakuum von THF vollständig befreit.

Die zurückbleibende schwarzbraune Substanz löste sich in verhältnismässig wenig Benzol wieder vollständig auf. Über Nacht war eine grosse Menge einer goldgelben, kristallin glänzenden Masse wieder ausgefallen.

Es wurde von der braunschwarzen Benzollösung abfiltriert und zunächst versucht, mit zurückkondensiertem Benzol die goldgelbe Substanz von Resten der dunklen Lösung freizuwaschen. Dabei ging aber die Substanz teilweise wieder in Lösung.

In Petroläther war die Substanz ebenfalls löslich, doch liess sich auf diese Weise wenigstens ein Teil der nun intensiv gelben Substanz (A) erhalten.

Das schwarzbraune Filtrat wurde am Hochvakuum von Benzol bzw. -Petroläther befreit und Diäthyläther aufkondensiert. Bis auf eine geringe Menge eines roten kristallinen Stoffes löste sich die gesamte Masse wieder auf (dunkle Ätherlösung).

Beim Versuch, diese roten Kristalle zu fassen, zersetzten sie sich unter Bildung eines hellen Pulvers. Wahrscheinlich ist diese Zersetzung auf Sauerstoffeinbruch zurückzuführen. Es dürfte sich bei dieser roten Substanz um die in Versuch 37 beschriebene Verbindung $\text{Na}(\text{PhSi})_2\text{Na}$ handeln. Mit Wasser ergab sich unter Wasserstoffentwicklung eine alkalische Lösung. Die Substanz enthielt somit wie erwartet Natrium.

Aus der dunkelbraunen Ätherlösung entstand nach dem Abziehen des Äthers ein braunes leichtes Pulver, das neben goldgelben Verbindungen noch schwarzbraune Stoffe enthielt, deren Trennung durch Lösungsmittel wegen ihrer Leichtlöslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln bisher noch nicht gelang.

Bestimmung des Natriumgehaltes der gelben Substanz (A)

51.5 mg der Substanz wurden in ein mit Stickstoff gefülltes Kölbchen übergeführt und mit Wasser versetzt. Dabei bildete sich neben Wasserstoff eine milchige, alkalische Suspension:

Die gesamte Menge wurde mit 1/10n HCl-Lösung gegen Methylrot titriert:

Substanz	Verbrauch an 1/10n HCl
51.5 mg	1.38 ml, entsprechend insgesamt 3.17 mg Na = 6.16% Na.

Versuchsergebnis: In dem braunschwarzen Reaktionsgemisch, das durch Einwirkung einer Suspension von Natrium (Überschuss) in THF auf Diphenyldichlorsilan entsteht, liess sich eine in Äther schwerlösliche, rote, kristalline, natriumhaltige Substanz feststellen, die wahrscheinlich mit der in Versuch 37 beschriebenen Substanz identisch ist.

Eine grössere Menge einer goldgelben Verbindung fiel aus einer gesättigten benzolischen Lösung aus und wurde mit Petroläther von noch anhaftenden Fremdbestandteilen ausgewaschen. Ihre Löslichkeit in Benzol, aber auch in Petroläther ist erheblich, so dass beim Waschen ein Teil wieder in Lösung ging.

Die in trockenem Zustand pulvrige, intensiv gelbe Substanz enthielt 6.16% Natrium. Ihrem Aussehen nach handelte es sich um eine einheitliche Verbindung, die entsprechend dem Natriumgehalt und gemäss ihrer Entstehung (vgl. Versuch 37) ein (möglicherweise oxydiertes) Polysilen der Bruttozusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$ ($\text{Na}_{\text{ber.}} = 5.94\%$) sein muss. Die Verbindung entsprach der in ihrer Zusammensetzung dem in Versuch 38 untersuchten Produkt.

D. Zusammenfassung

In der vorliegenden Inaugural-Dissertation konnte erstmals gezeigt werden, dass Alkyl- und Arylchlorsilane der allgemeinen Formel $R_n\text{SiCl}_{4-n}$ unter Normalbedingungen (Atmosphärendruck und Zimmertemperatur) nach Art einer Wurtz-Synthese zur Kondensation zu bringen sind.

Dieses auf Chlorsilane allgemein anwendbare Verfahren führt unter Ausbildung von Si-Si-Bindungen zu mehr oder weniger polymeren, siliciumorganischen Verbindungen. Damit ist ein einfacher Weg gefunden, um die bereits im technischen Masstab hergestellten Chlorsilane in neuartige Produkte überzuführen, deren Eigenschaften teils durch das Siliciumgerüst teils durch die daran haftenden organischen Reste bestimmt werden.

Als Kondensationsmittel zur Umsetzung der Chlorsilane eignen sich Lithium, Natrium, Kalium oder Magnesium, als Lösungsmittel stark polare Agentien wie Tetrahydrofuran (THF).

Sowohl die Wirkung des Kondensationsmittels als auch der Einfluss des Lösungsmittels sind bei den verschiedenen Chlorsilanen unterschiedlich. Es wurde versucht, zur Darstellung der Polykondensate jeweils die optimalen Reaktionsbedingungen aufzufinden.

Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei langsam verlaufenden Reaktionen durch Steigerung der Versuchstemperatur zu erreichen, wurde absichtlich nicht versucht, um Spaltungsreaktionen des als Lösungsmittel verwendeten Äthers und Disproportionierungen der Reaktionsprodukte zu vermeiden. Aus demselben Grunde wurde bei heftig einsetzenden Reaktionen eine zu starke Wärmeentwicklung durch Kühlen unterbunden.

Die Umsetzungen müssen unter peinlichem Sauerstoffausschluss durchgeführt werden. Bei Gegenwart von Sauerstoff verläuft die Reaktion nicht unter Bildung von Si-Si-Bindungen, sondern führt stets zu Si-O-Si-Polymeren. Ebenso ist während der Reaktion Feuchtigkeit (H_2O) auszuschliessen.

Von den Alkylchlorsilanen $R_n\text{SiCl}_{4-n}$ wurden Methyltrichlorsilan MeSiCl_3 , Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 und Trimethylchlorsilan Me_3SiCl mit Natrium, Lithium bzw. Kalium in THF-Lösung zu den entsprechenden Kondensationsprodukten, dem Polymethylsilin $(\text{MeSi})_x$ dem Polydimethylsilin $(\text{Me}_2\text{Si})_x$ und dem Hexamethyldisilan $(\text{Me}_3\text{Si})_2$ umgesetzt.

Polymethylsilin $(\text{MeSi})_x$ ist ein gelbes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches, offenbar hochpolymeres Produkt von ausserordentlicher Sauerstoffempfindlichkeit. Bei langsamer Oxydation geht es über eine relativ beständige Zwischenstufe, das Methylsiloxen $(\text{MeSiO}_{3/2})_x$, in sehr reines Methylsiloxan

$(\text{MeSiO}_{1/2})_x$ über.

Polydimethylsilen $(\text{Me}_2\text{Si})_x$ ist eine weisse, wachsartige Substanz, die vermutlich aus Ketten von mehreren Hundert Polymereinheiten besteht. Bei ca. 270°C schmilzt die Substanz und bildet eine stark lichtbrechende, schwerbewegliche Flüssigkeit.

Das in der Literatur auf andere Weise schon mehrfach dargestellte Hexamethyldisilan $(\text{Me}_3\text{Si})_2$ ist bei Zimmertemperatur eine Flüssigkeit von esterartigem Geruch.

Bei den analogen Polykondensationen der Arylchlorsilane $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ konnte aus Diphenyldichlorsilan Ph_2SiCl_2 eine aus sechs Polymereinheiten Ph_2Si aufgebaute ringförmige Verbindung, das Dodekaphenylcyclohexasilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ gewonnen werden. Besonders interessant an dieser Verbindung ist die Anhäufung von Phenylgruppen, die wahrscheinlich ihre gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol bedingt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei ca. 370°C .

Neben dieser kristallinen Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ entstand eine dunkelgelbe, glimmerartig glänzende, sauerstoffhaltige Substanz, deren Zusammensetzung und Molekulargewicht für eine heterocyclische Ringverbindung der Formel $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_4$ spricht. Die hervorstechendste Eigenschaft dieser Verbindung ist ihre Lichtempfindlichkeit. Die von Sonnenlicht oder UV-Licht bestrahlten Teilchen verfärbten sich nach einiger Zeit von gelb nach dunkelgrün. Derartige Effekte wurden in der Siliciumchemie schon des öfteren beobachtet und weisen offenbar auf besondere Bindungsverhältnisse hin. Hochpolymere Stoffe $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$, wie sie bei der Kondensation von Dimethyldichlorsilan auftraten $(\text{Me}_2\text{Si})_x$, bildeten sich bei der Polykondensation von Diphenyldichlorsilan mit einer äquivalenten Menge Natrium nicht.

Ein chlorhaltiges Polyphenylsilin $(\text{PhSi})_x$ entstand durch Umsetzung einer Lösung von Phenyltrichlorsilan PhSiCl_3 in THF mit der entsprechenden Menge Natrium. Im Gegensatz zum Polymethylsilen $(\text{MeSi})_x$ ist dieses Produkt in vielen Lösungsmitteln löslich. Die gute Löslichkeit und das relativ niedrige Molekulargewicht dieser Substanz (ca. 5 Polymereinheiten PhSi pro Molekül) schliessen eine Struktur aus Siliciumnetzebenen, wie sie beim Polymethylsilen anzunehmen ist aus. Damit beginnt aber die Schwierigkeit, diese Verbindungen zu formulieren, bzw. ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den bisherigen Bindungsvorstellungen in Einklang zu bringen.

Das restliche Chlor lässt sich aus dem Polyphenylsilin mit Natrium, Kalium oder Magnesium nur schwer vollständig entfernen. Durch Feuchtigkeit (H_2O) werden die chlorhaltigen Verbindungen teilweise hydrolysiert, wodurch Si-O-Si-

Brücken gebildet werden, die ein Ansteigen des Molekulargewichtes zur Folge haben. Aber auch durch Reaktion der Si-Si-Bindungen mit Luftsauerstoff entstehen partiell oxydierte Polysilane $(\text{PhSiO}_y)_x$ mit einem Molekulargewicht, das etwa dem 20fachen der Polymereinheit entspricht.

Interessant, aber in ihrer Zusammensetzung und Konstitution noch nicht völlig aufgeklärt sind die tiefdunkelrot bis schwarz gefärbten Lösungen, die entstehen, wenn auf Phenylchlorsilane in THF-Lösung ein Überschuss von feinverteiltem Natrium einwirkt.

Im Falle der Diphenyldichlorsilan-Kondensation konnte daraus eine rote, kristalline Verbindung mit 12.9% Natrium, wahrscheinlich $\text{Na}(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{Na}$, und eine gelbe Verbindung mit 6.16 % Natrium, wahrscheinlich $\text{Na}(\text{Ph}_2\text{Si})_4\text{Na}$, sowie eine Substanz mit 4.25% Natrium, die wahrscheinlich der Formel $\text{Na}(\text{Ph}_2\text{Si})_6\text{Na}$ entspricht, isoliert werden.

Auch das Polyphenylsilin $(\text{PhSi})_x$ besitzt wie das Polyphenylsilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_x$ die Fähigkeit, mit Natrium dunkelrotbraune Verbindungen zu bilden, die sich in THF, Benzol, Äther usw. vollständig zu dunkelrot gefärbten Lösungen auflösen. Diese Lösungen enthalten Phenylsilinmoleküle mit vereinzelter Si-Na-Bindungen (5-6% Natrium).

Besondere Schwierigkeiten bereiteten die quantitativen Analysen der siliciumorganischen Verbindungen. Für die einzelnen Verbindungstypen waren meist spezielle Analysenverfahren erforderlich. Zu diesem Zwecke wurde eine Verbrennungsapparatur geschaffen, die es erlaubt, neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Silicium quantitativ zu bestimmen.

Die meisten der dargestellten Verbindungen wurden einer Infrarot-Spektroskopie unterzogen. Leider sind insbesondere bei den Phenylsiliciumverbindungen die Molekülschwingungsspektren sehr kompliziert, so dass häufig keine eindeutige Zuordnung der Absorptionsbanden möglich war. Gerade die Festlegung der Schwingung der Si-Si-Bindung, die zur Untersuchung prinzipieller Fragen der Molekülstruktur, wie Bindekräfte, Ladungsverteilung, Gestalt usw. dienen könnte, steht noch völlig am Anfang.

Ausblick

Durch die aufgefundene Kondensations-Synthese ist es möglich, aus den leicht zugänglichen Chlorsilanen $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ in einfacher Reaktion eine grosse Zahl von Si-Si-Verbindungen aufzubauen. Damit gewinnen vielleicht die bisher in der Siliciumchemie noch sehr vernachlässigten Siliciumpolymeren an Bedeutung.

Aufgrund der bisherigen Erfahrungen bei der Kondensation von Chlorsilanen R_nSiCl_{4-n} kann man erwarten, dass sich auch Reaktionsbedingungen finden lassen, unter denen Ko-Polymerisationen nicht nur zwischen verschiedenen Chlorsilanen, sondern auch zwischen Chlorsilanen und Verbindungen, die an Stelle von Silicium andere Halbmetalle bzw. Metalle enthalten, stattfinden.

Nach einem in dieser Arbeit nicht mehr beschriebenen Versuch setzt sich Tri-chlorsilan $HSiCl_3$ mit Magnesium in THF-Lösung unter denselben Bedingungen ebenso leicht um wie Phenyltrichlorsilan $PhSiCl_3$. Eine Ko-Polymerisation dieser beiden Chlorsilane könnte zu Verbindungen führen, die aus (HSi) - und $(PhSi)$ -Einheiten aufgebaut sind und deren Eigenschaften zwischen denen der einheitlichen Polymeren liegen dürften.

Ebenso besteht die Möglichkeit, Organochlorsilane wie z.B. Me_2SiCl_2 zusammen mit Organoaluminiumchloriden, etwa $MeAlCl_2$ mit Alkalimetall in einem geeigneten Lösungsmittel zu kondensieren, wobei dann unter Umständen Polymere mit alternierenden Si- und Al-Atomen entstehen können:



Zum Aufbau gemischt-polymerer Produkte besonders wertvoll erweisen sich vielleicht auch die siliciumorganischen Verbindungen mit Si-Na-Bindungen. Davon dürften die ω, ω -Dinatrium-Polysilene $Na(R_2Si)_xNa$ Wege zur Darstellung alternierender Si-Si- oder C-Si-Ketten durch Reaktion mit difunktionellen Verbindungen eröffnen. Aber auch Polysilene mit $(Ph-Si-Na)$ -Gruppen lassen sich sicher mit vielen Agenzien umsetzen, wodurch sich vielleicht Verbindungen mit bestimmten erwünschten Eigenschaften aufbauen lassen.

E. Anhang

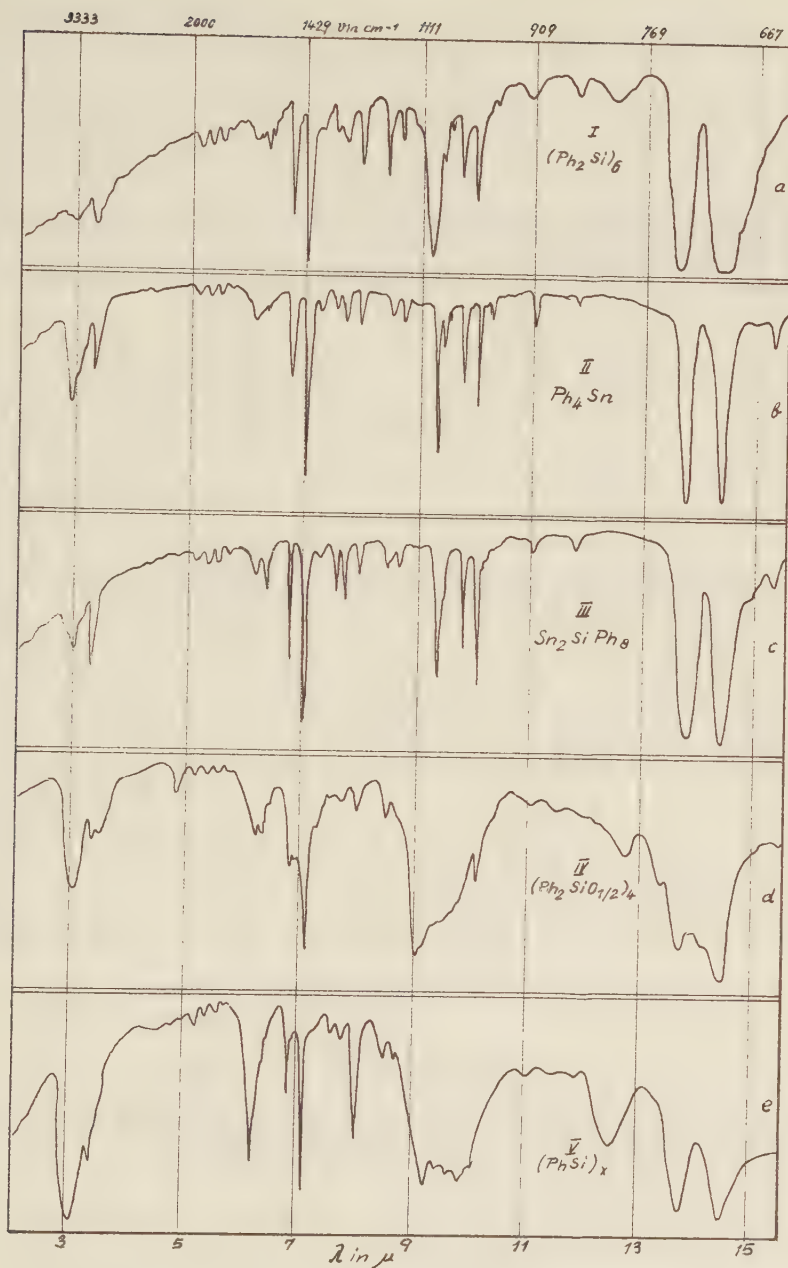


Abb. 12 (a-e)

UR-Spektren

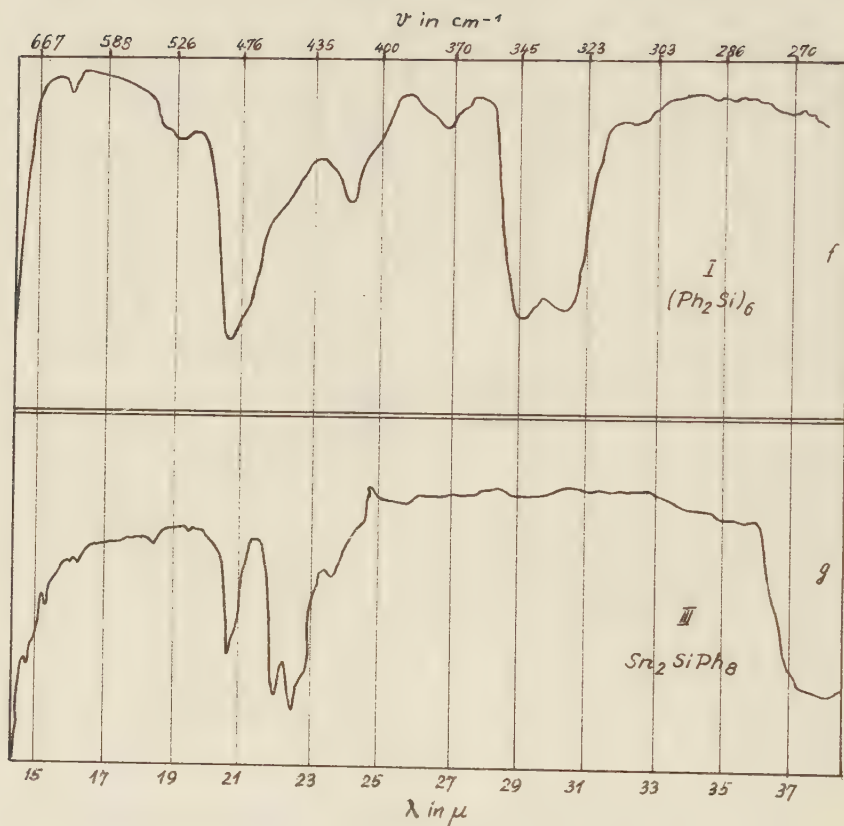


Abb. 12 (f-g)

In den Abbildungen a-g sind die UR-Spektren verschiedener Si-Phenyl- und Sn-Phenyl-Verbindungen ⁺⁾ zum Vergleich wiedergegeben.

⁺⁾ Herrn Dipl.-Chem. H. J. Andrascheck danke ich für die Überlassung der UR-Spektren der Sn-Phenylverbindungen.

Die Aufnahmen ⁺⁺) erfolgten mit einem Gerät von Typ "Perkin Elmer 21", das mit NaCl- und CsBr-Prismen ausgerüstet war.

Die Substanzen I-V wurden im NaCl-Bereich (Abb. 12a-12e), die Substanzen I u. III ausserdem noch im langwelligeren CsBr-Gebiet (Abb. 12f u. 12g) aufgenommen. Die festen Substanzen wurden in KBr bzw. KJ verpresst untersucht.

In folgender Tabelle sind die Absorptionsfrequenzen in cm^{-1} aufgeführt. Die relative Intensität der UR-Banden wurde nach der üblichen Skala (0-100% Absorption) geschätzt und durch die Abkürzungen s.s. = sehr schwach, s. = schwach, st. = stark, s.st. = sehr stark und br. = breit wiedergegeben.

Nach den allgemeinen Erfahrungen in der UR-Spektroskopie ist zu erwarten, dass in den hier untersuchten Substanzen ein grosser Teil der Schwingungen des Phenylrings Ph nahezu unabhängig vom Substituenten auftritt.

Zum Beispiel wurde bei den Halogenbenzolen (Fluor-, Chlor-, Brom- und Jod-Benzol) gefunden, dass die meisten Frequenzen in dieser Reihe lagekonstant bleiben ⁶⁶. Man kann daher in grober Näherung den Phenylrest in diesen und auch in den hier untersuchten Verbindungen als schwingende Einheit betrachten. Diese Annahme wird durch den Vergleich der Spektren Nr. I $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ und Nr. III $(\text{Sn}_2\text{SiPh}_8)$ mit dem Spektrum Nr. II (Ph_4Sn) bestätigt. In allen drei Fällen treten fast sämtliche Phenylschwingungen an den gleichen Stellen auf. Neben stärkeren Intensitätsunterschieden sind nur geringfügige Verschiebungen zu beobachten. So ist z.B. die starke Phenylschwingung der Substanz Nr. I bei 1091 cm^{-1} gegenüber der analogen Bande der Vergleichssubstanz Nr. II (1075 cm^{-1}) nur um 16 cm^{-1} nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

$(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_4$ (Abb. 12d) zeigt bei 1116 cm^{-1} eine breite Bande, die der Si-O-Si-Schwingung zugeordnet wird. Auch im $(\text{PhSi})_x$ liegt ein Si-O-Si-Untergrund vor, in dem noch Absorptionsspitzen von Phenylschwingungen erkennbar sind (Abb. 12e).

Die im NaCl-Bereich auftretenden Frequenzen sind bis auf die Si-O-Si-Schwingungen Frequenzen der Phenylgruppe.

Im CsBr-Bereich dürften die Frequenzen bei 327 und 342 cm^{-1} (Abb. 12f) Si-Si-Schwingungen und die breite Bande bei 264 cm^{-1} (Abb. 12g) der Si-Sn-Schwingung zuzuschreiben sein. Die im CsBr-Bereich noch auftretenden Banden sind vermutlich Schwingungen der Si-C-Bindung.

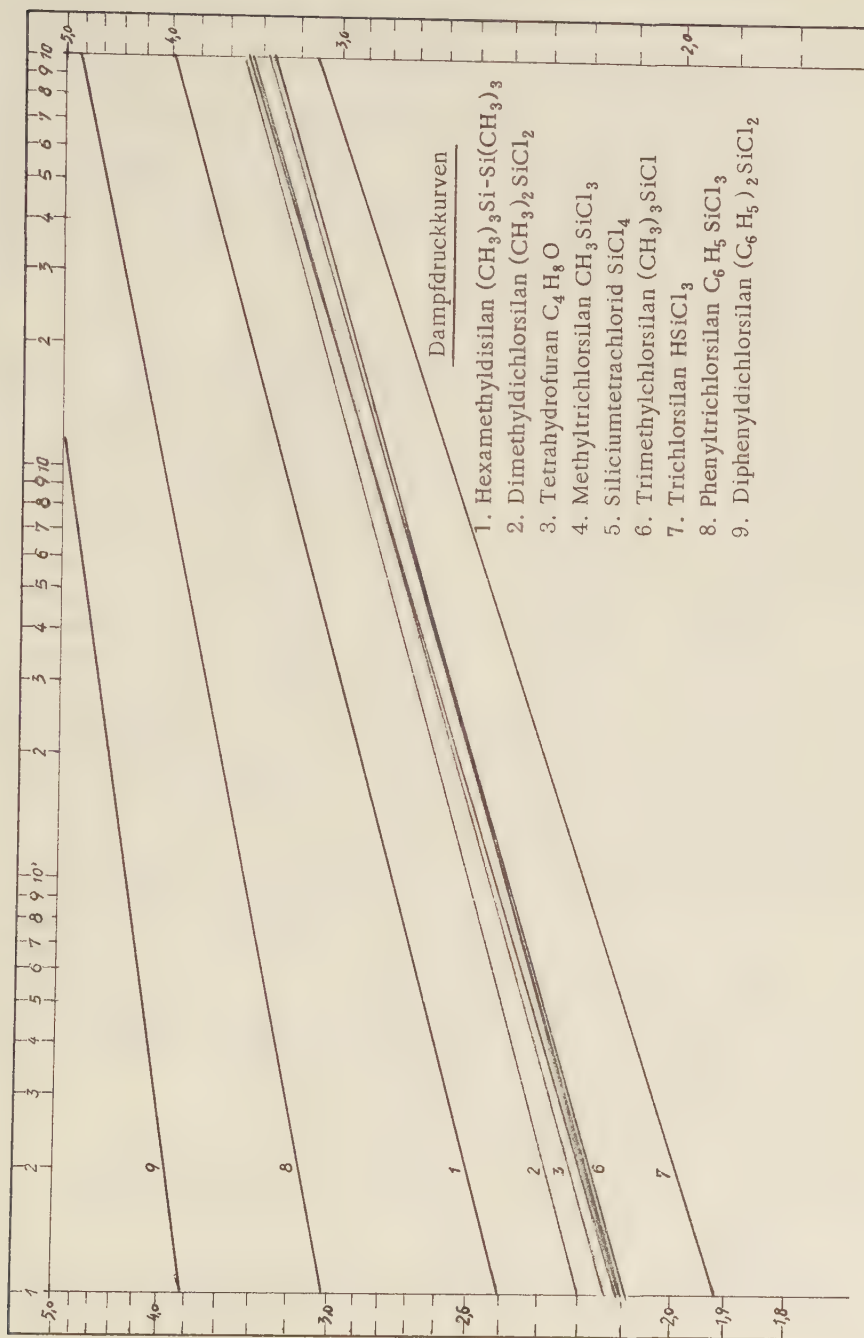
Eine Zuordnung zu den verschiedenen Schwingungsformen wurde nicht durchgeführt. Zur eindeutigen Festlegung der am meisten interessierenden Si-Si-Bindung reicht das vorhandene Versuchsmaterial nicht aus.

++) Für die Anfertigung der Aufnahmen möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. H.P. Fritz besten Dank aussprechen.

⁶⁶ D.J. Whiffen, J.Chem.Soc. 1956, 1350.

UR-Spektren
(Frequenzen in cm^{-1})

Nr. I $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$ in Substanz	Nr. II Ph_4Si in Substanz	Nr. III Sn_2SiPh_8 in Substanz	Nr. IV $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{1/2})_4$ in Substanz	Nr. V $(\text{PhSi})_X$ in Substanz
Phase = KJ Prism. = CsBr		Phase = KJ Prism. = CsBr		
-	-	264 st. br.	-	-
327 st. br.	-	-	-	-
342 st.	-	-	-	-
368 s.	-	-	-	-
412 s.	-	422 s.	-	-
-	-	442 s. st.	-	-
-	-	452 s. st.	-	-
481 st.	-	482 st.	-	-
518 s.s.	-	-	-	-
530 s.s.	-	540 s.s.	-	-
619 s.	-	619 s.	-	-
Phase = KBr Prism. = NaCl	Phase = KBr Prism. = NaCl	Phase = KBr Prism. = NaCl	Phase = KBr Prism. = NaCl	Phase = KBr Prism. = NaCl
-	658 s.	657 s.	-	-
696 s. st. br.	698 s. st.	696 s. st.	696 s. st.	694 s. st. br.
732 s. st. br.	732 s. st.	726 s. st.	734 s. st.	732 s. st. br.
-	-	-	754 s.	-
804 s. br.	-	-	-	804 s. br.
-	-	-	785 s. br.	-
850 s. br.	853 s. s.	853 s. s.	877 s. br.	-
912 s. br.	911 s.	912 s. s.	901 s. br.	911 s. br.
969 s.	978 s.	-	-	-
998 st.	999 st.	998 st.	995 st.	998 st.
1026 st.	1025 st.	1023 st.	1025 st.	1023 st.
1063 st.	1064 s.	-	-	1065 st.
1091 s. st.	1075 s. st.	1072 s. st.	1073 st.	1089 s. st.
-	-	-	1116 s. st. br.	-
1153 st.	1151 s.	1155 s.	1153 s.	1152 s.
1188 st.	1178 s.	1190 s.	1183 s.	1185 s.
1256 st.	1258 s.	1261 s.	1261 s.	1258 st.
1300 s.	1304 s.	1302 s.	1299 s. s.	1299 s.
1326 s.	1333 s. s.	1333 s.	1326 s. s.	1327 s.
1377 s.	1381 s. s.	1387 s. s.	1383 s.	1383 s. s.
1426 s. st.	1428 s. st.	1431 s. st.	1429 s. st.	1429 s. st.
-	-	-	1447 s. br.	1460 s. s.
1480 s. st.	1482 st.	1484 s. st.	1484 st.	1480 st.
-	-	-	-	1543 s.
1563 s.	-	-	-	1567 s.
1582 s.	1577 s. s.	1582 s.	1593 st.	1585 s.
1642 s.	1639 s. br.	1645 s.	1621 s. br.	1629 s. st.
1768 s.	1778 s. s.	1773 s.	1773 s. s.	1767 s.
1805 s.	1825 s. s.	1828 s.	1818 s. s.	1815 s.
1876 s.	1876 s. s.	1884 s.	1883 s. s.	1880 s.
-	1898 s. s.	-	-	-
1950 s.	1963 s. s.	1964 s.	1950 s. s.	1957 s.
-	-	-	2096 s.	-
-	-	-	2916 s.	-
3052 st.	3049 st.	3077 st.	3049 st.	3049 st.
3418 st.	3420 st.	3427 st.	3379 st.	3401 s. st.



Literaturverzeichnis

- 1) H. KAUTSKY, Z.Naturf. 7b, 174 (1952).
- 2) J. BÖHM und O. HASSEL, Z.anorg.allg.Chem. 160, 152 (1927).
- 3) E. HELLNER, Z.anorg.allg.Chem. 261, 226 (1950).
- 4) R. SCHWARZ und F. HEINRICH, Z.anorg.allg.Chem. 221, 277 (1935).
- 5) M. SCHMEISSER und M. SCHWARZMANN, Z.Naturf. 11b, 278 (1956).
- 6) G. FRITZ, Z.angew.Chem. 70, 701 (1958).
- 7) G. FRITZ, Z.Naturf. 5b, 444 (1950).
- 8) M. SCHMEISSER, Z.angew.Chem. 66, 713 (1954).
- 9) W.C. SCHUMB und C.M. SAFFER, J.Am.Chem.Soc. 61, 363 (1939).
- 10) C. FRIEDEL und A. LADENBURG, Liebigs Ann. 203, 251 (1880).
- 11) G. MARTIN, Ber.dtsch.chem.Ges. 46, 2442 (1913).
- 12) G. SCHOTT und W. HERRMANN, Z.anorg.allg.Chem. 288, 1 (1956).
- 13) A. STOCK und K. SOMIESKI, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 251 u. 1701 (1923).
- 14) A. STOCK und K. SOMIESKI, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 524 (1921).
- 15) F.S. KIPPING und Mitarbeiter, J.Chem.Soc. 119, 830 u. 848 (1921).
- 16) F.S. KIPPING und Mitarbeiter, J.Chem.Soc. 123, 2590 u. 2598 (1923).
- 17) F.S. KIPPING und Mitarbeiter, J.Chem.Soc. 1928, 1431.
- 18) F.S. KIPPING und Mitarbeiter, J.Chem.Soc. 1929, 360, 1176 u. 2545.
- 19) F.S. KIPPING und Mitarbeiter, J.Chem.Soc. 1930, 1029.
- 20) F.S. KIPPING und Mitarbeiter, J.Chem.Soc. 1931, 1290.
- 21) F.S. KIPPING, A.G. MURRAY und J.G. MALTBY, J.Chem.Soc. 1929, 1180.
- 22) R.A. BENKESER und D.J. FOSTER, J.Am.Chem.Soc. 74, 5312 (1952).
- 23) F.S. KIPPING und L.R. VYLE, J.Chem.Soc. 125, 2616 (1924).
- 24) C.A. BURKHARD, J.Am.Chem.Soc. 71, 963 (1949).
- 25) H. GILMAN, T.C. WU, H.A. HARTZFELD, G.A. GUTER, A.G. SMITH, J.J. GOODMAN und S.H. EIDT, J.Am.Chem.Soc. 74, 561 (1952).
- 26) GMELIN-Handbuch der anorg.Chemie, 8. Auflage, Band Silicium, Teil C
Seite 316.
- 27) H. DEVILLE, Ann.chim.phys. 49, 76 (1857).
- 28) R. SCHWARZ und Mitarbeiter, Z.anorg.Chem. 232, 241 (1937).
- 29) R. SCHWARZ und Mitarbeiter, Z.anorg.Chem. 232, 249 (1937).
- 30) R. SCHWARZ und Mitarbeiter, Ber. 80, 444 (1947).
- 31) C.J. WILKINS, J.Chem.Soc. 1953, 3409.
- 32) C. FRIEDEL und A. LADENBURG, Liebigs Ann. 203, 247 (1880).
- 33) R. SCHWARZ und U. GREGOR, Z.anorg.allg.Chem. 241, 395 (1939).
- 34) E. WIBERG und K. HERTWIG, Z.Naturf. 6b, 338 (1951).
- 35) H. KAUTSKY, Ber. 89, 571 (1956).
- 36) A. PFLUGMACHER und J. ROSEMAN, Z.anorg.Chem. 290, 101 (1957).
- 37) R. SCHWARZ und A. PFLUGMACHER, Ber. 75, 1062 (1942).

- 38) W. BLITZ und A. LEMKE, Z.anorg. u. allg.Chem. 186, 387 (1930).
- 39) L.O. BROCKWAY und N.R. DAVIDSON, J.Am.Chem.Soc. 63, 3287 (1941).
- 40) A. BYGDEN, Ber. 45, 707 (1912).
- 41) M.P. BROWN und G.W.A. FOWLES, J.Chem.Soc. 1958, 2811.
- 42) C.A. KRAUS und H. EATOUGH, J.Am.Chem.Soc. 55, 1435 (1939).
- 43) W. SCHLENK, J. RENNING und G. RACKY, Ber. 44, 1178 (1911).
- 44) W.C. SCHUMB und C.M. SAFFER, J.Am.Chem.Soc. 63, 93 (1941).
- 45) H. GILMAN und G.E. DUNN, J.Am.Chem.Soc. 73, 5077 (1951).
- 46) W.C. SCHUMB, C.M. SAFFER und J. ACKERMANN, J.Am.Chem.Soc. 60,
2486 (1938).
- 47) H. KAUTSKY, Z.Naturf. 10b, 597 (1955).
- 48) H.A. CLARK, Dow Corning Corp., U.S. Patent 2.606.879, Aug. 1952.
- 49) G. MARTIN, Ber. 46, 3289 (1913).
- 50) E. ROCHOW, Chemistry of the Silicons, 2. Auflage, Seite 173.
- 51) M.G. VORONKOV und Yu. J. KHUBODIN, Zhur. obshchei Khim. 26, 584
(1956).
- 52) G.W. FOWLES, W.R. Mc GREGOR und M.C.R. SYMONS, J.Chem.Soc. 1957,
3329.
- 53) J.L. DOWN, L. LEWIS, B. MOORE und G. WILKINSON, Proc.Chem.Soc. 1957,
209.
- 54) F. SEITZ, Rev.Mod.Phys. 26, 7 (1954).
- 55) M.C.R. SYMONS, Quart.Rev. 1959, 116.
- 56) T.G. SELIN und R. WEST, Tetrahedron, 5, 97 (1959).
- 57) F.S. KIPPING, J.Chem.Soc. 1927, 2719.
- 58) H. GILMAN, D.J. PETERSON und D. WITTENBERG, Chem. and Ind. 1958, 1479.
- 59) R.A. BENKESER und R.G. SEVERSON, J.Am.Chem.Soc. 73, 1424 (1951).
- 60) D. WITTENBERG und H. GILMAN, Quart.Rev. 1959, 116.
- 61) H. GILMAN, R.K. INGHAM und A.G. SMITH, J.org.Chem. 18, 1743 (1953).
- 62) F.S. KIPPING, J.Chem.Soc. 125, 2291 (1924).
- 63) A. STOCK, P. STIEBELER und F. ZEIDLER, Ber. 56, 1695 (1923).
- 64) H. GILMAN und T.C. WU, J.org.Chem. 18, 753 (1953).
- 65) H. GILMAN und T.C. WU, J.Am.Chem.Soc. 73, 4031 (1951).
- 66) D.J. WHIFFEN, J.Chem.Soc. 1956, 1350.

Lebenslauf

Hans Denk, Gauting, Frühlingstr. 6, Tel. 861 548.

Persönliche Daten:

26.5.1925 geboren als Sohn des Bundesbahnbeamten Friedrich Denk und seiner Ehefrau Margarethe geb. Rettig in Gauting.

1938 bis 1943 Besuch der Oberrealschule in Gräfelfing bei München.

30.9.43 bis 29.4.45 Wehrdienst (Bordfunker).

29.4.45 bis 6.12.48 Kriegsgefangenschaft (UdSSR).

30.7.50 Reifeprüfung an der Oberrealschule zu Gräfelfing.

1.11.50 Studium der Naturwissenschaften an der Universität München, Hauptfach Chemie.

26.10.56 Chemiker Hauptdiplom.

Februar 1957 bis Januar 1958 Diplomarbeit: Über das Polymethylsilin.

Januar 1958 bis September 1959 Doktorarbeit: Zur Polykondensation organo-substituierter Chlorsilane R_nSiCl_{4-n} mittels Wurtzscher Synthese.

Sonstige Daten:

Familienstand: verheiratet seit 25.5.1959.

Konfession: evangelisch.

